

**Struktur und optische Eigenschaften von Bor-basierten
Schichtsystemen für den BEUV-Spektralbereich**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von M. Sc. Philipp Naujok

geboren am 25. Juli 1988 in Apolda.

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. Andreas Tünnermann - Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. rer. nat. Detlev Ristau – Laser Zentrum Hannover
3. Prof. Dr. rer. nat. Andreas Leson – Technische Universität Dresden

Tag der Disputation: 16. Januar 2018

Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Physikalische Grundlagen	4
2.1	Anforderungen der EUV-Lithographie an die Multilayerspiegel	4
2.2	Optische Eigenschaften von EUV-Multilayerspiegeln	5
2.2.1	Optische Konstanten im EUV-Spektralbereich	5
2.2.2	Prinzip und Design von idealen EUV-Multilayern	7
2.2.3	Defekte in EUV-Multilayern	11
2.3	Stand der Technik für Bor-basierte Multilayer bei 6,x nm	15
3.	Experimentelles	19
3.1	Probenherstellung durch DC-Magnetronspattern	19
3.2	Probencharakterisierung	20
3.2.1	Untersuchungen mit Röntgenstrahlung	21
3.2.1.1	Röntgenreflexion (XRR)	21
3.2.1.2	Röntgenbeugung (XRD)	25
3.2.1.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	26
3.2.2	EUV – Reflektometrie (EUVR)	27
3.2.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	28
3.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	28
3.2.5	Schichtspannungsmessung	30
3.2.6	Tempern der Proben	31
4.	Struktur von Bor-basierten Multilayern	32
4.1	Untersuchungen an Einzelschichten	32
4.2	Struktur von La/B ₄ C-Multilayern	33
4.3	Struktur von LaN/B ₄ C-Multilayern	43

5.	Optische Eigenschaften Bor-basierter Multilayer in der Nähe der Bor-Absorptionskante bei $\lambda = 6,6$ nm	50
5.1	Simulation der optischen Eigenschaften	50
5.2	Experimentelle Untersuchung optischer Eigenschaften von La/B ₄ C- und LaN/B ₄ C-Multilayern bei $\lambda = 6,7$ nm	53
5.3	Reflexionseigenschaften von LaN/B-Multilayern	56
5.4	Reflexionssteigerungen in LaN/B _{2at%} C-Multilayern durch B ₄ C-Barrieren	61
6.	Thermische Stabilität Bor-basierter Multilayer	65
6.1	Thermische Stabilität von La/B ₄ C-Multilayern	65
6.2	Thermische Stabilität von LaN/B ₄ C-Multilayern	75
7.	Mechanische Schichtspannungen in Bor-basierten Multilayern	84
7.1	Charakterisierung der Schichtspannung in ausgewählten Systemen	84
7.2	Temperaturinduzierte Spannungsänderungen	87
7.3	Spannungsreduktion in La/B ₄ C- und LaN/B ₄ C-Multilayern	91
7.3.1	Spannungsreduktion durch Tempern der Systeme	91
7.3.2	Spannungsreduktion durch Kompensationsschichtsysteme	92
8.	Zusammenfassung	95
	Literaturverzeichnis	98
	Anhang	111

1. Einleitung

Als Mitte des 20. Jahrhunderts die ersten Computer entwickelt worden sind, waren die damaligen integrierten Schaltkreise nicht ansatzweise so leistungsfähig wie heutige, moderne Mikrochips. G. E. Moore erkannte bereits 1965, mit welcher Geschwindigkeit die Rechenleistung sowie der Speicherplatz der Computer im Laufe der Zeit zunahmen [1]. Seine berühmte Prognose, dass die Anzahl der Transistoren integrierter Schaltkreise etwa alle zwei Jahre verdoppelt wird, bestätigt sich bis heute immer wieder [2].

Bei der Herstellung immer kleinerer und schnellerer Mikrochips werden moderne optische Lithographieverfahren genutzt, in denen die gewünschten Strukturen mittels einer zu durchstrahlenden Maske in einen Fotolack belichtet werden. Dieser befindet sich auf einem Silizium-Wafer, der dann durch verschiedene Beschichtungs- und Ätzverfahren entsprechend strukturiert wird. Die Größe der zu erreichenden Strukturen ist (neben der numerischen Apertur des Systems) hauptsächlich durch die Wellenlänge des eingesetzten Lichtes beschränkt, wie es schon E. Abbe 1873 für Lichtmikroskope beschrieb [3]. Mit ultraviolettem Licht einer Wellenlänge von 193 nm werden in der heutigen Immersionsfotolithographie bereits Strukturgrößen von unter 14 nm realisiert, sogar Strukturgrößen von unter 10 nm sind vorstellbar [4]. Um noch kleine Auflösungen zu erreichen, sollen in naher Zukunft deutlich kürzere Wellenlängen im extrem-ultravioletten (EUV) Spektralbereich (2 ... 120 nm) genutzt werden [5]. Nach langjähriger Forschung steht die sogenannte EUV-Lithographie, die eine Wellenlänge von 13,5 nm verwendet, derzeit kurz vor der industriellen Markteinführung [6,7]. Es ist schon jetzt abzusehen, dass in Zukunft noch kurzwelligere Strahlung zur Herstellung umso kleinerer Strukturen notwendig sein wird. Vor einigen Jahren wurde eine Wellenlänge von etwa 6,7 nm als Nachfolger für die EUV-Lithographie bei 13,5 nm von der Industrie vorgeschlagen [8], wobei oft die Bezeichnungen „Beyond-EUV“ (BEUV) und „6,x nm“ verwendet werden. Hier muss die genaue Wellenlänge noch mit der später verwendeten und sich derzeit noch in der Forschungsphase befindlichen Strahlenquelle abgestimmt werden [9], spielt aber für die Entwicklung der notwendigen Spiegel, mit der sich diese Arbeit befasst, keine entscheidende Rolle.

Im EUV-Spektralbereich weisen alle Materialien eine hohe Absorption auf, sodass selbst zur Strahlführung Vakuum notwendig ist, was den technologischen Aufwand der EUV-Lithographie deutlich steigert. Weiterhin ist es daher nicht möglich, strahlformende optische Elemente wie Linsen herzustellen, die für die Lithographie ausreichend hohe Intensitäten transmittieren. Es stellte sich heraus, dass nur reflektive Optiken eingesetzt werden können.

Mit einem Schichtsystem, das einem $\lambda/4$ -Schichtstapel ähnelt, gelang es T. Barbee trotz der absorbierenden Eigenschaften der Materialien hochreflektierende Spiegel – sogenannte *Multilayerspiegel* – zu realisieren [10]. In den letzten Jahrzehnten wurde neben der EUV-Quelle [6,11,12] und dem notwendigen Fotolack [13] vor allem an den hochreflektierenden Spiegeln geforscht, deren optische Performance und Stabilität einen zentralen Punkt im gesamten Lithographieprozess darstellt. Um industriell rentabel eingesetzt werden zu können, müssen die EUV-Spiegel möglichst hohe Reflexionswerte von etwa 70 % bei der entsprechenden Arbeitswellenlänge aufweisen. Aufgrund der hohen Anzahl von derzeit elf Spiegeln [14], die in Lithographieanlagen aufeinanderfolgend verbaut sind, führen geringere Reflektivitäten zu drastischen Intensitätsverlusten, was die Produktivität und damit die Rentabilität der Technologie senkt.

Die BEUV-Multilayerspiegel nutzen die vorteilhaften optischen Eigenschaften von Bor (B) in der Nähe von dessen K-Absorptionskante bei ca. 6,6 nm [15], um hohe Reflexionsgrade zu erreichen. Die Multilayer bestehen meist aus einem Wechselschichtsystem von Bor (oder einem Borcarbid wie B_4C) und Lanthan (La) oder Lanthanverbindungen. Obwohl theoretische Reflexionswerte idealer La/B-Multilayer von bis zu 80 % für senkrechten Lichteinfall berechnet werden können, erreichen derzeitige Spiegel typischerweise Reflektivitäten von 40 ... 60 % [16–19]. Die metastabilen Schichtstapel, deren Einzelschichtdicken weniger als 3 nm betragen, weisen reflexionsmindernde Defekte wie Rauigkeiten der Schichten und Interdiffusion der Materialien auf. Dies wurde in den vergangenen Jahren bereits umfangreich untersucht [16–21]: Es zeigte sich, dass insbesondere der Übergang von Lanthan- zu Lanthannitrid (LaN)-Schichten zu erheblichen Reflexionssteigerungen führte [16], was als Ausgangspunkt für diese Arbeit genutzt werden kann. Doch auch nach bereits mehrjähriger Forschung besteht noch eine große Lücke zur theoretisch maximal erreichbaren Reflektivität, sodass auch weiterhin großer Bedarf an Untersuchungen zu Reflexionssteigerungen und der genauen Schichtstruktur in Bor-basierten Multilayern besteht. Nur wenn der Beschichtungs- und Wachstumsprozess der genutzten Materialien genau verstanden wird, können hohe Reflexionsgrade der Spiegel erreicht werden. Somit ist es ein erstes Ziel der Arbeit, ein genaues Verständnis des Schichtwachstums, der Schichtstruktur und insbesondere der sich einstellenden Grenzflächen zwischen den verschiedenen Materialien zu erlangen und deren Einflüsse auf die EUV-Reflektivität zu untersuchen.

Doch abgesehen von der erreichten Peakreflexion spielen ebenfalls andere Aspekte eine entscheidende Rolle für eine Nutzung der Spiegel in der BEUV-Lithographie. Die Anwendung

der Spiegel nahe einer EUV-Strahlenquelle führt zur thermischen Belastung der Beschichtung, was eine verringerte optische Performance zur Folge hat [22–24]. Aktuell gibt es nur wenige Veröffentlichungen [25,26], die sich mit der thermischen Stabilität Bor-basierter Multilayer befassen. Insbesondere ist die sich ändernde Struktur bei erhöhten Temperaturen und deren Korrelation mit den optischen Eigenschaften der Multilayer entscheidend und muss genauestens verstanden werden. Die vorliegende Arbeit widmet sich daher der detaillierten Untersuchung der thermischen Stabilität Bor-basierter Multilayer, sodass im Anschluss gezielt Methoden zur Erhöhung der thermischen Stabilität entwickelt werden können, wie dies bereits für EUV-Spiegel anderer Materialien gelungen ist [27,28].

Um mithilfe der BEUV-Lithographie wenige Nanometer große Strukturen erzeugen zu können, müssen hochpräzise Optiken verwendet werden. Allerdings weisen Dünnschichten, insbesondere Multilayer, oft intrinsische, mechanische Schichtspannungen auf, was wiederum zur Verformung der Optiken führt und somit die industrielle Nutzung der Spiegel in der BEUV-Lithographie verhindert. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Spannungen in hochreflektierenden Bor-basierten Multilayern erstmals untersucht, da noch keine Ergebnisse zu Schichtspannungen in Multilayern, die aus Lanthan- und Borverbindungen aufgebaut sind, veröffentlicht wurden. Es müssen daher die Ursachen der intrinsischen Schichtspannung in diesen Systemen identifiziert und Wege entwickelt werden, um die Verformung zukünftiger Optiken für die BEUV-Lithographie zu vermeiden.

Dieses Werk befasst sich zunächst mit dem Aufbau, der Wirkungsweise und den optischen Eigenschaften von EUV-Multilayerspiegeln (Kapitel 2). Zudem werden auch die durch die Lithographie an die Spiegel gestellten Anforderungen detailliert dargestellt, sowie ein Überblick über den heutigen Stand der Forschung gegeben. Nachdem die experimentelle Herstellung und die verwendeten Analysemethoden erläutert worden sind (Kapitel 3), widmet sich Kapitel 4 der Struktur der Multilayer. Hierbei liegt besonderes Augenmerk auf den Grenzflächen der Schichten, da diese die EUV-Reflektivität maßgeblich beeinflussen. Im anschließenden Kapitel 5 werden die optischen Eigenschaften der Spiegel bei 6,7 nm untersucht. Ziel ist es, mithilfe der untersuchten Struktur die gemessenen Reflektivitäten zu erklären und Wege zur Reflexionssteigerung zu finden. Mit der thermischen Stabilität sowie den mechanischen Schichtspannungen möglichst setzen sich die Kapitel 6 und 7 auseinander, bevor die Arbeit mit einer Zusammenfassung abschließt.

2. Physikalische Grundlagen

2.1 Anforderungen der EUV-Lithographie an die Multilayerspiegel

Die EUV- und BEUV-Lithographie stellt herausragende Ansprüche an die dort zu verwendenden Spiegel. Da die Anzahl der stündlich produzierten Wafer stark von der Belichtungszeit und somit der Intensität der Strahlung, die auf den Wafer trifft, abhängt, spielt die Reflektivität der einzelnen Spiegel eine wichtige Rolle. Derzeitige EUV-Belichtungssysteme nutzen zur Strahlformung und -führung elf aufeinanderfolgende Spiegel [14]. Selbst bei hochreflektierenden Spiegeln ($R \approx 70\%$) hat dies eine Gesamttransmission von nur 2 % zur Folge; eine angenommene Reflektivität von 60 % pro Spiegel führt zu lediglich 0,4 %. Dies verdeutlicht, wie wichtig die hochreflektierenden Eigenschaften der Spiegel sind. Für eine industrielle Nutzung wird voraussichtlich eine Peakreflektivität von ca. 70 % bei nahezu senkrechtem Lichteinfall notwendig sein. Für eine Anwendung in der Lithographie spielt neben dem eigentlichen Reflexionswert auch die spektrale Lage der Reflexionskurve eine entscheidende Rolle. Schon eine geringe spektrale Verschiebung dieser führt aufgrund der extremen Schmalbandigkeit des Reflexionspeaks ($\Delta\lambda/\lambda = 1\%$) zu Fehlanpassungen der nacheinander gereihten Spiegel im Lithographiesystem, was die Gesamttransmission gänzlich verschwinden ließe. Allerdings stellt nicht nur das Erreichen einer derart hohen Reflektivität eine große Hürde dar, sondern auch das Erhalten dieser unter dem Einfluss verschiedener äußerer Bedingungen.

Selbstverständlich muss die zeitliche Stabilität der Beschichtung an Umgebungsatmosphäre gewährleistet sein, wofür eine entsprechende Schutzschicht (ein sogenanntes *Capping*) notwendig ist, die allerdings meist Reflexionsverluste bedingt. Die Oxidation der Oberfläche sowie der darunterliegenden Schichten muss also verhindert werden, ohne die optische Performance des Spiegels durch das Capping zu stark zu beeinträchtigen.

Insbesondere die Beständigkeit gegenüber thermischer Belastung spielt für die Anwendung der EUV-Multilayerspiegel eine herausragende Rolle. Durch die Nähe zur heißen EUV-Quelle oder durch den Wärmeeintrag hochenergetischer Strahlung kommt es zur Erhitzung der Multilayer [29]. Die somit begünstigten Diffusionsprozesse verbreitern die Grenzflächen und können zur (teilweisen) Kristallisation der Schichten führen, was zu Reflektivitätsverlusten [25–27] und zur spektralen Verschiebungen des Reflexionspeaks [26] führt. Somit muss das thermische Verhalten der Spiegel genau untersucht werden.

Einen weiteren, für die Anwendung ebenfalls sehr wichtigen Punkt, stellt die intrinsische mechanische Spannung der Beschichtung dar. Zur Herstellung eines optischen Bauelements wird auf ein hochpräzise geformtes Substrat der reflektierende EUV-Multilayer aufgebracht. Eine Verspannung der Schichten kann dabei zu einer Verformung des Spiegelkörpers und damit zu Abbildungsfehlern führen. Die Beschichtungen der Spiegel sollten also idealerweise spannungsfrei sein, was möglicherweise durch speziell gewählte Beschichtungsparameter erreicht werden kann. Dies steht allerdings oftmals im Konflikt mit den sonst gewünschten Schichteigenschaften wie z. B. hoher Reflektivität. Alternativ müssen andere Wege wie Kompensationsschichten [30] genutzt werden, um die Verspannung auszugleichen.

2.2 Optische Eigenschaften von EUV-Multilayerspiegeln

2.2.1 Optische Konstanten im EUV-Spektralbereich

Ausschlaggebend für die optischen Eigenschaften verschiedener Materialien sind deren optische Konstanten n und k , die im Verbund die komplexe, wellenlängenabhängige Brechzahl

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (1)$$

bilden. Aufgrund der besonderen optischen Eigenschaften, die alle Materialien im EUV- und Röntgenbereich aufweisen, wird hier die Brechzahl auch oft durch

$$\tilde{n}(\lambda) = 1 - \delta(\lambda) + i\beta(\lambda) \quad (2)$$

beschrieben, da der Realteil n im EUV- und Röntgenbereich meist um einen geringen Wert δ kleiner als 1 ist [31]. β beschreibt das Absorptionsverhalten des Materials. Beide nehmen im hier betrachteten Spektralbereich Werte von 10^{-2} - 10^{-6} an. Die Photonenenergien in diesem Spektralbereich betragen mehrere Elektronenvolt bis hin zu einigen keV, liegen also im Bereich der Bindungsenergien der Elektronen in Atomen. Bei der Betrachtung der Brechzahl können Störungen vom Kern und chemischen Bindungen hier meist vernachlässigt werden, da deren Einfluss deutlich geringer ist. Unter diesen Voraussetzungen kann der Brechungsindex als der eines freien Elektronengases berechnet werden [31]:

$$\tilde{n}(\lambda) = 1 - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_{at} (f_1(\lambda) - i f_2(\lambda)) \quad (3)$$

Hierbei ist r_0 der klassische Elektronenradius und N_{at} gibt die Atomdichte (Teilchenzahl (N) pro Volumen (V)) an, die durch

$$N_{At} = \frac{N}{V} = \frac{N\rho}{m} = \frac{\rho}{m_{At}} \quad (4)$$

als Quotient aus Massendichte (ρ) und Atomgewicht (m_{At}) geschrieben werden kann und somit den Einfluss der makroskopischen Massendichte auf die Brechzahl verdeutlicht. Damit ergibt sich:

$$\delta = \frac{r_0 \lambda^2 \rho f_1}{2\pi m_{At}} \quad (5) \quad \beta = \frac{r_0 \lambda^2 \rho f_2}{2\pi m_{At}} \quad (6)$$

Der Realteil f_1 des komplexen Atomformfaktors $f = f_1 + if_2$ beschreibt die Anzahl der „freien“ Elektronen, d.h. derjenigen, deren Bindungsenergie kleiner ist als die Energie der einfallenden Photonen. Für kurze Wellenlängen nähert sich f_1 somit der Anzahl der Elektronen des betrachteten Atoms an und bleibt dann in etwa konstant. Henke et al. [32] veröffentlichten 1993 eine umfassende Datenbank, in der gemessene Werte von f_1 und f_2 für alle Elemente mit $Z \leq 92$ von $\lambda = 0,04 \dots 41$ nm tabelliert sind, woraus sich $\tilde{n}(\lambda)$ berechnen lässt. Diese ist online frei verfügbar [33]. Abbildung 1 und Abbildung 2 zeigen das wellenlängenabhängige Verhalten von δ und β für Lanthan und Bor.

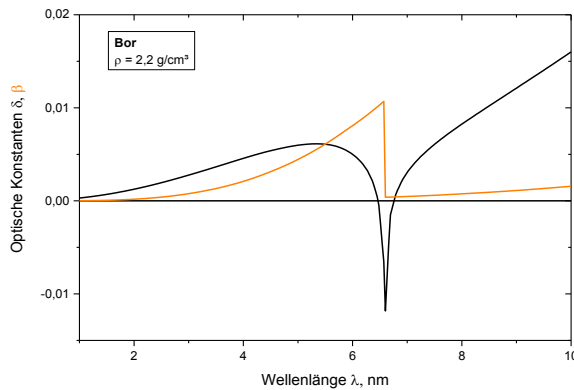


Abbildung 1: Optische Konstanten von Bor im Wellenlängenbereich von 1 ... 10 nm.

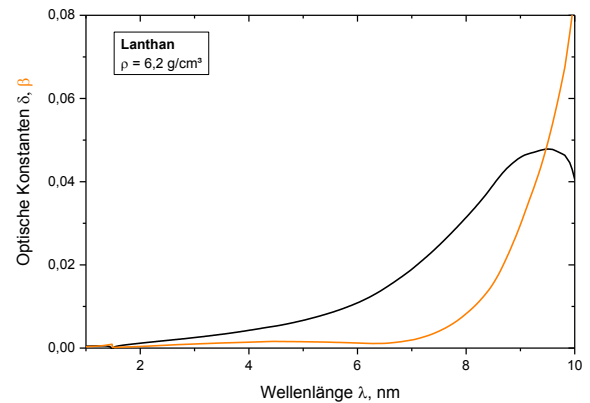


Abbildung 2: Optische Konstanten von Lanthan im Wellenlängenbereich von 1 ... 10 nm.

Von besonderer Bedeutung sind die charakteristischen Absorptionskanten der Atome. Hier wird das sprunghafte Verhalten der Absorption β im Falle von Bor deutlich. Ab Photonenenergien von ca. 188 eV, d.h. Wellenlängen kleiner als 6,6 nm, steigt die Absorption drastisch an. Ab dieser Photonenenergie gelingt die Anregung bzw. das Herausschlagen kernnaher Elektronen. Liegt die Energie der Photonen leicht unterhalb der jeweiligen Bindungsenergie der Elektronen, kann das Photon nicht absorbiert werden – das Material ist nahezu transparent. Dieser Effekt ist essenziell für Spiegel im EUV-Bereich, da hier eine möglichst geringe Absorption notwendig ist, um hochreflektierende Spiegel zu erhalten.

Die Brechzahl von chemischen Verbindungen (z. B. B_4C) lässt sich aus der stöchiometrischen Zusammensetzung der elementaren Bestandteile nähern. Dabei werden Einflüsse von chemischen Bindungen vernachlässigt, was allerdings in der Nähe von Absorptionskanten zu Problemen führen kann, da hier chemische Verschiebungen und Verbreiterungen der Bindungsenergien auftreten können [34]. Dies kann besonderes bei leichten Atomen wie Bor zum Tragen kommen, da dort die für die K-Absorptionskante verantwortlichen Elektronen auch gleichzeitig chemische Bindungen eingehen und nicht von äußeren Elektronen abgeschirmt werden.

2.2.2 Prinzip und Design von idealen EUV-Multilayern

Trifft eine ebene, elektromagnetische Welle auf eine ideal glatte Grenzfläche zweier Materialien, so können Reflexions- und Transmissionskoeffizienten nach den Fresnelschen Formeln [31] unter Zuhilfenahme der optischen Konstanten \tilde{n}_1 und \tilde{n}_2 winkel- und polarisationsabhängig berechnet werden. Daraus ergibt sich die bei senkrechtem Einfall an einer Grenzfläche reflektierte Intensität (R) zu:

$$R = \left| \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \right|^2 \quad (7)$$

Hieraus wird ersichtlich, dass auch die an einer idealen Grenzfläche reflektierte Intensität im EUV-Spektralbereich sehr klein ist, da sich die Brechzahlen aller Materialien kaum von 1 unterscheiden und somit nur sehr kleine Brechzahlunterschiede $\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2$ zustande kommen. Beispielsweise beträgt die Reflektivität der Grenzfläche Vakuum-Lanthan für senkrechten Einfall $R = 10^{-8} \dots 10^{-3}$, für $\lambda = 1 \dots 10$ nm.

Um dennoch hohe Reflexionswerte für nahezu senkrechten Lichteinfall zu erreichen, müssen Mehrschichtsysteme genutzt werden, bei denen die an vielen Grenzflächen teilweise reflektierten Wellen konstruktiv interferieren und somit eine hohe Gesamtreflexion erzeugen. In Spektralbereichen, in denen absorptionsfreie (sprich: transparente) Materialien vorliegen, führt der $\lambda/4$ -Schichtstapel von hoch- und niedrigbrechenden Materialien zur höchstmöglichen Reflektivität einer bestimmten Wellenlänge [31]. Schon eine geringe Absorption in einem der Materialien führt dazu, dass sich die optische Performance rapide verschlechtert. Lange herrschte die Überzeugung, dass mit absorbierenden Materialien keine hochreflektierenden Schichtstapel realisiert werden können [35]. Da im EUV-Bereich keinerlei absorptionsfreie Materialien existieren, mussten hier andere Lösungen gefunden werden. 1972 schlug E. Spiller ein spezielles Multilayerdesign vor, bei dem auch mit absorbierenden

Materialien hohe Reflektivitäten erreicht werden können [36]. Es wurde gezeigt, dass die optischen Verluste gering gehalten werden können, wenn eine dünne, absorbierende Schicht (die sogenannte *Absorberschicht*, kurz: der *Absorber*) an den Knoten der stehenden Welle im Schichtstapel platziert wird. Durch die Kombination mit einem zweiten, möglichst niedrigabsorbierenden Material, um den „Raum“ dazwischen auszufüllen (daher: das *Spacermaterial* oder der *Spacer*), lassen sich mit speziellen Materialkombinationen bei bestimmten Wellenlängen Reflektivitäten von über 80 % erreichen.

In Analogie zur Bragg-Reflexion von Röntgenstrahlung an Kristallen wird dieses Design *Bragg-Gitter* genannt. Es gilt nun, möglichst niedrigabsorbierende Materialien zu finden, die im EUV-Spektralbereich als Spacer verwendet werden können. Wie zuvor in Punkt 2.1 gezeigt wurde, weisen einige Elemente charakteristische Absorptionskanten im EUV-Bereich auf. Für geringfügig größere Wellenlängen als die der Absorptionskante können diese Materialien im Bragg-Design als Spacer genutzt werden. Insbesondere mit leichten Elementen geringer Ordnungszahl lassen sich hier kleine Absorptionswerte erreichen. Im für diese Arbeit interessanten Spektralbereich bei 6,7 nm erweist sich Bor als die beste Wahl im Hinblick auf die optischen Konstanten. Um höchstmögliche Reflektivität zu erreichen, wird der für die entsprechende Wellenlänge gefundene Spacer mit einem Absorber kombiniert, der einen möglichst großen Brechzahlunterschied zum Spacer aufweist. Dies lässt sich meist durch schwere Elemente hoher Ordnungszahl realisieren. Problematisch hierbei ist, dass mit zu hoher Absorption nur eine unzureichende Eindringtiefe in den Multilayer erreicht wird. Somit stehen nur wenige Grenzflächen zur Verfügung, was zu verminderter Reflexion führt. Gerade für kurze Wellenlängen, bei denen der Brechzahlunterschied zwischen verschiedenen Materialien abnimmt ($\delta \sim \lambda^2$, d. h. $n \rightarrow 1$ für $\lambda \rightarrow 0$), müssen also möglichst viele Grenzflächen zur Reflexion beitragen. Demnach werden als Absorber Stoffe mit einem möglichst großen Verhältnis δ/β - also ein großer Brechzahlunterschied zum Spacer bei möglichst kleiner Absorption - bei der gewünschten Wellenlänge gesucht. So kommen für die EUV-Lithographie beispielsweise Lanthan, Kohlenstoff, Molybdän und Ruthenium als Absorber in Frage.

Um das Reflexionsverhalten eines EUV-Spiegels zu modellieren, müssen die an jeder Grenzfläche reflektierten und transmittierten Anteile der einfallenden Welle berechnet werden. E. Spiller gibt in seinem Werk [31] einen detaillierten Überblick über die Theorie, die hier nur kurz zusammengefasst werden soll. Die Kalkulation erfolgt in Analogie zur Anfang

des 20. Jahrhunderts entwickelten Theorie der Röntgenbeugung an Kristallen, an der Laue, Ewald und Bragg große Anteile hatten [37].

Die Gesamtreflexion eines Stapels von N Schichten (also $N+1$ Grenzflächen) lässt sich berechnen, wenn die Amplituden der vorwärts laufenden (a_i) und rückwärts laufenden Wellen (b_i) über jeder Grenzfläche bekannt sind. Zur Berechnung ergibt sich ein System aus $2N$ Gleichungen. Für die n -te ($n = 0 \dots N$) Grenzfläche mit ergibt sich:

$$a_n = a_{n-1}t_{n-1,n}e^{i\varphi_n} + b_n e^{i\varphi_n}r_{n,n-1} \quad (8)$$

$$b_n = a_n r_{n,n+1} + b_{n+1} e^{i\varphi_{n+1}} t_{n+1,n}$$

Hierbei sind r_{ij} und t_{ij} ($0 \leq i, j \leq N$) die Fresnelkoeffizienten für Reflexion und Transmission an der Grenzfläche zwischen Schicht i und j (wobei $a(n=0) := a_0$ ist). Durch die Propagation der Welle durch die n -te Schicht der Dicke d_n unter dem Einfallswinkel α_n entsteht ein Phasenversatz φ_n :

$$\varphi_n = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n} d_n \cos \alpha_n \quad (9)$$

Zur Lösung des obigen, linearen Gleichungssystems (8) sind verschiedene Methoden entwickelt worden. Oft kommen die Matrixmethode oder der rekursive Ansatz von Rouard zum Einsatz [31]. Ist es das Ziel, maximale Reflektivität des Schichtstapels zu erhalten, so müssen alle Teilwellen zur konstruktiven Interferenz beitragen. Für ein periodisches System aus zwei Materialien wird dies bei einem Phasenversatz von $\varphi_n = 2m\pi$ ($m \in \mathbb{N}$) erreicht. Dies führt zur bekannten Bragg-Gleichung für Multilayer:

$$m\lambda = 2H\tilde{n}_{av} \sin \theta_i \quad (10)$$

Hierbei ist $H = d_a + d_s$ die *Periodendicke* des Multilayers (wobei d_a und d_s den Dicken von Absorber und Spacer entsprechen), \tilde{n}_{av} gibt die nach den Schichtdicken gemittelte Brechzahl wieder und θ_i beschreibt den in der Röntgenoptik üblichen Einfallswinkel, der nicht vom Lot, sondern von der Oberfläche aus angegeben wird. Im Folgenden wird dieser nun noch durch den Einfallswinkel vom Vakuum θ_0 ersetzt. Weiterhin wird für den EUV-Spektralbereich $\tilde{n}_0 = 1$ (für Vakuum) und $\tilde{n}(\lambda) = 1 - \delta(\lambda) + i\beta(\lambda)$ eingesetzt. Unter Vernachlässigung der quadratischen Terme von δ und β ergibt sich:

$$m\lambda = 2H \sin \theta_0 \sqrt{1 - \frac{2\delta_{av}}{\sin^2 \theta_0}} \quad (11)$$

für $\delta \ll 1$, $\beta \ll \delta$. Hierbei stellt δ_{av} den nach den Schichtdicken gemittelten Realteil des Brechungsindex dar. Für EUV-Spiegel stellt die obige Gleichung einen bedeutenden Zusammenhang zwischen Einfallswinkel, Periodendicke, den optischen Konstanten sowie der Wellenlänge her, um konstruktive Interferenz der reflektierten Teilwellen zu erhalten. Beim Vergleich mit der „klassischen“ Bragg-Gleichung (10) ist zu sehen, dass der Korrekturterm die Lage der Peaks vor allem für kleine Einfallswinkel sowie große Wellenlängen (da $\delta \sim \lambda^2$) beeinflusst.

Bei fester Periodendicke H des Multilayers spielt das Schichtdickenverhältnis Γ von Spacer und Absorber ebenfalls eine wichtige Rolle. Obwohl genaugenommen die optischen Dicken entscheidend sind, kann wegen $n \approx 1$ vereinfacht von den physikalischen Schichtdicken im Multilayer gesprochen werden. In der EUV-Literatur ist Γ wie folgt definiert:

$$\Gamma = \frac{d_a}{d_a + d_s} = \frac{d_a}{H} \quad (12)$$

Es kann gezeigt werden, dass ein für die maximale Reflexion optimales Schichtdickenverhältnis Γ_{opt} existiert, welches allerdings von der Anzahl der Schichtpaare des Multilayers abhängt [38]. Für periodische Strukturen kann für eine hohe Periodenanzahl N ein analytischer Ausdruck zur Bestimmung von Γ_{opt} gefunden werden [39]:

$$\tan(\pi\Gamma_{opt}) = \pi \left(\Gamma_{opt} + \frac{\beta_s}{\beta_a - \beta_s} \right) \quad (13)$$

Im EUV-Bereich gilt meist $0,3 \leq \Gamma_{opt} \leq 0,5$. Für ein gewähltes $\Gamma = 0,4$ sind exemplarisch typische Reflexionskurven idealer Multilayer in Abbildung 3 dargestellt.

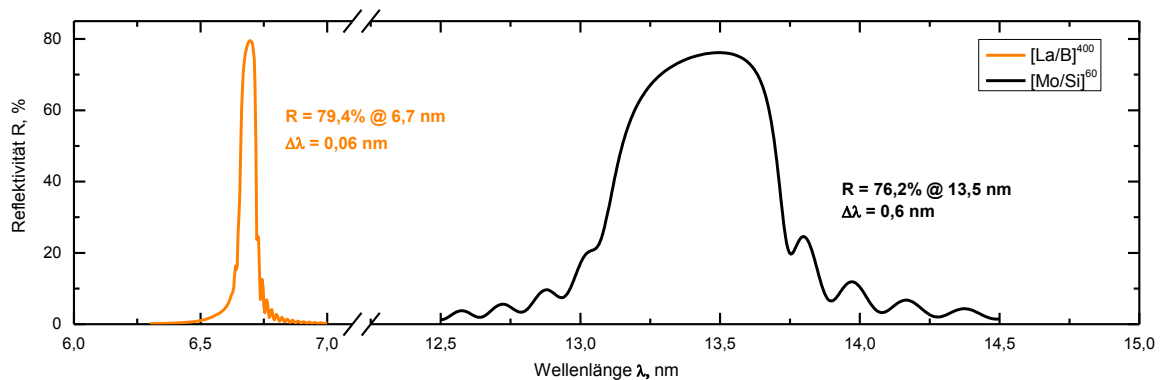


Abbildung 3: Vergleich idealer Reflexionskurven eines Mo/Si-Multilayers zur Reflexion bei 13,5 nm und eines La/B-Multilayers bei 6,7 nm. Während zum Erreichen der Reflexion bei 13,5 nm nur 60 Schichtpaare notwendig sind, bedarf es über 200 zur Reflexion bei 6,7 nm.

Es handelt sich um einen Mo/Si-Multilayer zur Reflexion bei 13,5 nm und einen La/B-Multilayer, der Strahlung einer Wellenlänge von etwa 6,7 nm reflektiert. Auffällig ist, dass der La/B-Multilayer bei 6,7 nm ($\Delta\lambda = 0,06$ nm, $\Delta\lambda/\lambda \approx 1$ %) einen spektral deutlich schmalbandigeren Reflexionspeak aufweist als der Mo/Si-Multilayer bei 13,5 nm ($\Delta\lambda = 0,6$ nm, $\Delta\lambda/\lambda \approx 4$ %). Aufgrund der geringeren Absorption der Materialien und des kleineren Brechzahlunterschiedes tragen bei kürzeren Wellenlängen mehr Grenzflächen zur Reflexion bei. Durch die höhere Anzahl konstruktiv interferierender Teilwellen nimmt die Halbwertsbreite des Reflexionspeaks ($\Delta\lambda$) mit abnehmender Wellenlänge ebenfalls ab. Dies stellt die EUV-Lithographie vor weitere Herausforderungen, da die integrale Reflexion, die die am Wafer ankommende Intensität maßgeblich bestimmt, somit für 6,7 nm deutlich geringer als bei 13,5 nm ist.

2.2.3 Defekte in EUV-Multilayern

Während für ideale Multilayer hohe Reflexionsgrade berechnet werden können, treten *in praxi* verschiedene Effekte auf, die zur Verringerung der Reflektivität führen.

Schichtimperfectionen:

Zur Berechnung der idealen Multilayer sind Stapel homogener Einzelschichten angenommen worden, deren Dichte der des Volumenmaterials (Bulk) entspricht und deren Dicke von Schicht zu Schicht exakt gleich ist. Dies kann für experimentell hergestellte Schichten oft nicht gewährleistet werden. Insbesondere die in EUV-Multilayern benötigten Schichten weisen Schichtdicken von wenigen Nanometern auf. Bei Stapeln von vielen hundert Schichten können selbst mit modernen Beschichtungstechnologien geringfügige stochastische oder systematische Dickenabweichungen (< 1 %) auftreten, was zu Reflexionsverlusten führt, da die konstruktive Interferenz der reflektierten Teilwellen gestört ist.

Auch die Dichte dünner Schichten ($d < 2$ nm) entspricht oft nicht der vom Volumenmaterial. Dies ist hauptsächlich auf deren amorphes Wachstum zurückzuführen, wobei sich keine ideale Packungsdichte wie in fcc- und hcp-Kristallen bilden kann. Zusätzlich werden beim Beschichten Kontaminationen durch Fremdatome in die aufwachsenden Schichten eingebracht. Diese stammen beispielsweise vom Restgas in der Beschichtungsanlage, dem zum Abscheiden genutzten Arbeitsgas oder der nicht idealen Reinheit des abzuschcheidenden Materials selbst. Diese Verunreinigungen verringern einerseits die Packungsdichte und bringen andererseits zusätzliche Absorption ins System, die die erreichbare Reflektivität senkt.

Oberflächendefekte:

Die Oberfläche der Multilayer stellt eine kritische Grenzfläche dar, die für Reflexionsverluste der Spiegel verantwortlich ist. Durch Kontakt mit Umgebungsatmosphäre kommt es zur Anlagerung von Wasser oder verschiedener Kohlenwasserstoffe, die aufgrund ihrer Absorption die Reflektivität senken [40]. Insbesondere Metalle neigen zur Oxidation oder zur Bildung von Hydroxiden [41]. Durch die chemische Umwandlung kann es zusätzlich zu Dickenänderungen, Aufrauungseffekten und somit zu Reflexionsverlusten kommen. Somit muss die Oberfläche der meisten Multilayer durch eine oxidationsresistente Schicht geschützt werden. Problematisch hieran ist, dass durch diese Schicht zusätzliche Absorption ins System gebracht wird, was insbesondere an der Oberfläche kritisch ist, da hier die höchsten Intensitäten des elektrischen Feldes vorherrschen. Dies führt zu Reflexionsverlusten, so dass stets ein Kompromiss zwischen Stabilität und Reflektivität gefunden werden muss.

Grenzflächendefekte:

Die Fresnelgleichungen gehen von idealen, d.h. perfekt glatten und abrupten Ober- bzw. Grenzflächen aus, die so in der realen Welt allerdings nicht zu finden sind. Viele unterschiedliche Prozesse und Faktoren beeinflussen die Beschaffenheit realer Grenzflächen: Schon die räumliche Ausdehnung sowie die thermischen Schwingungen der Atome, die die Grenz- und Oberflächen bilden, führen zur Verbreiterung des im Idealen scharfen Übergangs. Im Bereich der Dünnschichtphysik spielen aber vor allem Rauigkeiten, die durch das Schichtwachstum hervorgerufen werden, und Interdiffusionsprozesse zwischen verschiedenen Materialien an Grenzflächen eine entscheidende Rolle [31]. Diese und andere Effekte führen dazu, dass die reale Änderung von z. B. Dichte und Brechzahl an einer Grenzfläche nicht mehr sprunghaft, sondern kontinuierlich erfolgt. Alle Phänomene haben zur Folge, dass die spekulär reflektierte Intensität sinkt. Rauigkeit in der Größenordnung der Wellenlänge führt zu Streuung und lenkt somit einen Teil der Strahlung zu Raumwinkeln fern des spiegelnden Reflexes ab, der dann nicht mehr detektiert wird. Interdiffusion hingegen vermindert den optischen Kontrast und somit die reflektierte Intensität (d. h., die Grenzfläche wird „transparenter“). In beiden Fällen wird der Verlauf der Brechzahl nach Stearns durch eine Übergangsfunktion $n(z)$ beschrieben [42].

Zur Modellierung können verschiedene Funktionen genutzt werden; oft hat sich die Annahme einer Fehlerfunktion $\text{erf}(z)$ als zielführend erwiesen. Die Breite der Funktion wird durch den Parameter σ bestimmt, der entweder der RMS-Rauigkeit oder der durch Diffusion hervorgerufenen Verbreiterungen der Grenzfläche entspricht, wie es Abbildung 4 skizziert [43].

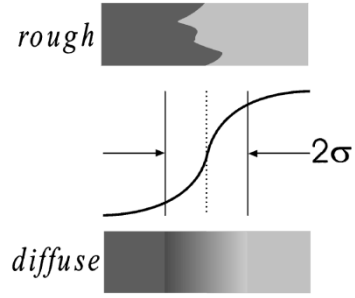


Abbildung 4: Modellierung des Brechzahlverlaufes an einer rauen oder durch Diffusion verbreiterten Grenzfläche [43]

In der Praxis ist meist eine Überlagerung aller angesprochenen Effekte zu beobachten und insbesondere ist eine exakte Trennung der verschiedenen Phänomene nur schwer möglich. Daher müssen die Ergebnisse der Grenzflächenmodellierung sorgfältig betrachtet und interpretiert werden.

Zur mathematischen Implementierung der Grenzflächenverbreiterung in die ideale, von den Fresnelschen Formeln bestimmte spekulare Reflektivität gibt es verschiedene Ansätze. Sehr bekannt ist Einführung eines skalaren Korrekturfaktors, beispielsweise des *Debye-Waller*- oder des *Nevot-Croce-Faktors*. Die Breite σ der nicht idealen Grenzfläche wird für das Modell einer Gaußschen Verbreiterung der Grenzfläche genutzt. Der Reflexionsgrad der i -ten Schichtgrenze wird mithilfe des Debye-Waller-Faktors wie folgt beschrieben:

$$R = R_{id} e^{-2k_i^2 \sigma^2} \quad (14)$$

wobei R_{id} die ideale, mit den Fresnelformeln berechnete Intensität und

$$k_i = \frac{2\pi \tilde{n}_i}{\lambda} \sin \theta_i \quad (15)$$

die z -Komponente (senkrecht zur Grenzfläche) des einfallenden Wellenvektors ist. Unter Beachtung, dass sich die Ausbreitungsrichtung der Welle (und damit k_i) aufgrund von Brechung beim Übergang leicht ändert, kann statt mit k_i^2 auch mit dem geometrischen Mittel $k_i k_{i+1}$ gearbeitet werden. Somit ergibt sich die durch den Nevot-Croce-Faktor gedämpfte Reflexion zu:

$$R = R_{id} e^{-2k_i k_{i+1} \sigma^2} \quad (16)$$

Nachteilig an beiden Faktoren ist, dass diese Verläufe nur in ihrer Breite, nicht aber in der Form des Profils beeinflusst werden können.

Eine andere Möglichkeit, reale Grenzflächen zu modellieren, besteht in der Methode der Übergangsschichten [44]. Hier wird die Grenzfläche in viele dünne, glatte Teilschichten mit unterschiedlicher Dichte aufgespalten, sodass verschiedene Gradienten modelliert werden können. Dies ist besonders geeignet, um Diffusionsprozesse zu beschreiben. Es zeigt sich, dass es die genaueste dieser Methoden ist, um Brechzahlverläufe an den Interfaces zu simulieren. Andererseits wird hierfür aufgrund der deutlich erhöhten Anzahl an Grenzflächen ein Vielfaches der Rechenzeit benötigt, weswegen vor allem für Vielschichtsysteme oft auf einen der ersten beiden Korrekturfaktoren zurückgegriffen wird. Je nachdem, ob die Grenzfläche eher hohe Rauigkeit aber wenig Diffusion aufweist, oder ob es sich um Materialien handelt, die zu viel Interdiffusion neigen, mögen bestimmte Modelle zur Simulation besser geeignet sein als andere. Andererseits können durch den Vergleich der Eignung verschiedener Simulationsmodelle Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der untersuchten Probe gezogen werden. Nichtsdestotrotz ist es nicht zweifelsfrei möglich, aus einem experimentell ermittelten σ auf die genaue Beschaffenheit der Grenzfläche zurückzuschließen, da sowohl Rauigkeit als auch Interdiffusion zur Abnahme der spiegelnden Reflexion beitragen [44]. Hier können beispielsweise Streulichtmessungen weitere Information zur Rauigkeit der Schichten liefern [45,46]. Daher wird im Folgenden oft lediglich von „Grenzflächenbreite“ gesprochen werden, sodass nicht explizit unterschieden wird, ob die jeweilige Grenzfläche aufgrund von Rauigkeit oder Interdiffusion verbreitert wurde, was aber für viele Simulationen keinen Einfluss hat.

Insbesondere für EUV-Multilayerspiegel spielt die Beschaffenheit der Interfaces zwischen den Schichten eine entscheidende Rolle für das optische Verhalten. Um das Reflexionsverhalten realer, d.h. nicht idealer Spiegel zu simulieren, können die verschiedenen zuvor erläuterten Methoden (Debye-Waller-Faktor (14), Rauheitsmodell von Nevot-Croce (16) oder die Methode der Übergangsschichten) zur Grenzflächenmodellierung genutzt werden. Der Debye-Waller-Faktor (14) kann unter Zuhilfenahme von (15) und der Bragg-Gleichung (10) für die erste Beugungsordnung periodischer Schichtstapel wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{R}{R_{id}} = e^{-\left(2\pi\frac{\sigma}{H}\right)^2} \quad (17)$$

Hieran wird ersichtlich, dass der Reflexionsverlust von Multilayern vom Verhältnis der Grenzflächenbreite σ und der Periode H des Multilayers abhängt. Je kleiner die Periodendicke ist, desto gravierender wirken sich Grenzflächendefekte auf die Reflektivität aus.

2.3 Stand der Technik für Bor-basierte Multilayer bei 6,x nm

Reflektivität: Die Herstellung und Untersuchung von Bor-basierten Multilayerspiegeln zur Reflexion von B-K α Strahlung bei etwa 6,6 nm zu Zwecken der Fluoreszenzanalyse begann etwa um die Jahrtausendwende [47–51]. Erst seitdem das industrielle Interesse an hochreflektierenden Spiegeln in der BEUV-Lithographie aufkam [8], begannen verschiedene Gruppen, die Reflektivität der Multilayer für nahezu senkrechten Lichteinfall zu optimieren. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die bis 2017 publizierten, hochreflektierenden EUV-Multilayerspiegel für 6,x nm.

Tabelle 1: Überblick über ausgewählte Reflexionswerte von hochreflektierenden Multilayern für 6,x nm verschiedener Gruppen, die bis 2017 publiziert wurden.

Autor	Institution	Jahr	Design	R _{Peak} [%]	λ_{Peak} [nm]	AOI [°]	Referenz
Andreev et al.	Institute for Phys. of Microstructures, Nizhny Novgorod (Russland)	2009	La/B ₄ C	44	6,69	15,7	[20]
			La/B ₉ C	38	6,69	17,9	
			Ce/B ₄ C	36	6,69	7,1	
Chkhalo et al.		2013	La/B ₄ C	40	6,66	1,5	[17]
			La/B ₄ C/C	58,6	6,66	20,9	
Platonov et al.	Rigaku Innovative Technologies, Auburn Hills (USA)	2011	La/B ₄ C	48,9	6,68	5,0	[18]
			La ₂ O ₃ /B ₄ C	42,7	6,63	15,0	
Makhotkin et al.	FOM Institut, Nieuwegein (Niederlande)	2013	LaN/B	57,3	6,65	1,5	[16]
Kuznetsov et al.	Universität Twente, Enschede (Niederlande)	2015	La/LaN/B	64,1	6,65	1,5	[19]

Da die Beschichtung reinen Bors aufgrund von dessen zu geringer, elektrischer Leitfähigkeit mit DC-Magnetronspattern nicht möglich ist, wurden zunächst nur Borcarbide (B₄C und B₉C) genutzt. Die Kombination deren mit reinem Lanthan führte zu Reflektivitäten von etwa 40 - 50 % [17,18,20]. Andere Absorbermaterialien wie Cer [20], Molybdän [52], Ruthenium [51], Wolfram [53] oder La₂O₃ [18] führten zu keiner Steigerung der EUV-Reflektivität. Auch kohlenstoffärmere Borcarbide (wie B₉C) als Spacer erhöhten die Reflektivität nicht [20]. Im Jahre 2013 gelangen zwei maßgebliche Durchbrüche: Chkhalo et al. [17] erreichten durch den Einsatz dünner Kohlenstoffbarrieren in La/B₄C-Multilayern eine EUV-Reflektivität bei 6,66 nm von 58,6 % (AOI = 20,9°¹), während Makhotkin et al. [16] Lanthannitrid (LaN) statt reinem Lanthan in Verbindung mit Bor verwendeten. Letztere Multilayer wiesen eine EUV-Reflektivität von 57,3 % @ 6,65 nm (AOI = 1,5°) auf und zeigten bereits, dass

¹ Dies entspricht etwa einer Reflektivität von 56,6 % bei nahezu senkrechten Lichteinfall von 1,5° [19]

mit chemisch an Stickstoff gebundenem Lanthan dessen ungewünschte Reaktion mit Bor eingedämmt werden kann. Es stellte sich allerdings heraus, dass es zu Bor-Stickstoff-Bindungen kommt, die ebenfalls zu Reflexionsverlusten führen. Mit einem La/LaN/B-Multilayer, in dem die Bildung von BN auf der hierfür kritischen LaN-auf-B-Grenzfläche vermieden wird, gelang es Kuznetsov et al. [19], die EUV-Reflektivität auf 64,1 % @ 6,65 nm (AOI = 1,5°) anzuheben und somit den bis zur Fertigstellung dieser Arbeit höchsten Reflexionswert zu erreichen.

Struktur und Charakterisierung der Schichten: Da die Periodendicke der Bor-basierten Multilayer zur Reflexion von BEUV-Strahlung unter nahezu senkrechtem Einfall etwa 3,4 nm beträgt, weisen die einzelnen Schichten Dicken von höchstens 2 nm auf, was eine genaue Charakterisierung von deren Beschaffenheit erschwert. Sowohl aus EUV- als auch Röntgenreflexionsmessungen geht hervor, dass es zwischen Lanthan und B₄C (kurz für: B oder B₄C) zur Ausbildung breiter Grenzflächen kommt. Verschiedene Gruppen berichten je nach verwendeten Materialien von Grenzflächenbreiten zwischen 0,3 nm und 1,5 nm, allerdings sind die Ergebnisse, welche der beiden Grenzflächen (La-auf-B₄C) oder B₄C-auf-La) breiter ist, widersprüchlich. Einige Autoren [16,47,54,55] geben an, dass eine breite Grenzfläche entsteht, wenn B₄C auf Lanthan wächst. Dies kann mit einer typischerweise rauen Oberfläche von Metallschichten (also Lanthan), in die die kleinen Bor-Atome bei deren Beschichtung leicht diffundieren können, erklärt werden. Andere Gruppen [17,56,57] zeigten, dass die La-auf-B₄C-Grenzfläche breiter ist. Für Multilayer, in denen LaN statt Lanthan verwendet wurde, sind bisher deutlich weniger Untersuchungen durchgeführt worden. Makhotkin et al. [16] fanden für ein LaN/B-Schichtsystem, dass keine Asymmetrie vorliegt, dass also beide Grenzflächen in etwa die gleiche Breite aufweisen. Insgesamt existiert noch kein klares Bild darüber, welche Grenzflächenbreiten zwischen Lanthan, LaN, Bor und B₄C entstehen, was im Rahmen der vorliegenden Arbeit genauer untersucht werden wird.

Die Kristallstruktur der Schichten ist ebenfalls schon mehrfach untersucht worden. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenbeugung an verschiedenen La/B₄C-Multilayern konnte keinerlei Kristallinität festgestellt werden [20,47,54]. Röntgenbeugungsmessungen an durch Elektronenstrahlverdampfung hergestellten La/B- und La/B₄C-Multilayer mit Periodendicken zwischen 4 nm und 10 nm zeigten Peaks, die polykristallinem Lanthan zuzuordnen sind [54]. Bis auf leichte Unterschiede in der Lage der Peaks, die auf Schichtspannungen zurückzuführen sind, sind keine signifikanten Differenzen zwischen

La/B- und La/B₄C-Proben festgestellt worden. In [26] wurden ebenfalls La/B-Multilayer einer Periodendicke von 3,4 nm untersucht, die allerdings Röntgenbeugungspeaks von einfach kubischem LaB₆ zeigen. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten anderer Kristallphasen kann das verwendete Herstellungsverfahren sein, da letztere Proben mittels DC-Magnetronspütern und nicht durch Elektronenstrahlverdampfung beschichtet worden sind, was die Energie der schichtwachsenden Teilchen stark beeinflusst und somit andere Wachstumsmodi zur Folge haben kann.

Die Kristallstruktur von LaN/B-Multilayern wurde bisher deutlich weniger untersucht. In [26] erwiesen sie sich als röntgenamorph und zeigten keine charakteristischen Peaks. Bei allen Untersuchungen ist zu beachten, dass die Kristallinität der Schichten stark von deren Dicke abhängt. Während es in vielen Experimenten hinsichtlich der Charakterisierbarkeit der Schichten vorteilhaft ist, Multilayer mit „großen“ Perioden ($H \geq 5$ nm) herzustellen und zu untersuchen, spiegeln die Ergebnisse nicht zwangsweise das Verhalten der dünneren Schichten ($H \approx 3,4$ nm) wider. Beispielsweise beschränkt die Schichtdicke die Größe der Kristallite, von denen wiederum die Rauigkeit der Grenzflächen abhängig ist. Ebenso ist die Diffusion stark davon abhängig, ob das Material, in den ein Stoff diffundiert, kristallin oder amorph ist, was ebenso schichtdickenabhängig ist.

Thermische Stabilität: Wie bereits erwähnt spielt die Stabilität der Spiegel gegenüber thermischer Belastung eine entscheidende Rolle für die Anwendung in der BEUV-Lithographie. Aus Untersuchungen zu Mo/Si- und anderen Multilayern ist bekannt, dass es beim Erhitzen der Multilayer zunächst zu erhöhter Interdiffusion kommt, die zu breiteren Grenzflächen und somit reduzierter EUV-Reflektivität führt [58] und bei ausreichend hohen Temperaturen zur (Re-) Kristallisation in den Schichten, an den Grenzflächen, oder sogar des gesamten Multilayers [59]. Beides kann bis zu gewissen Temperaturen durch den Einsatz von dünnen Barrierschichten auf den Grenzflächen verhindert werden [27,28,60,61].

Für hochreflektierende, Bor-basierte Multilayer gibt es derzeit nur wenige Studien. Während Mo/B₄C-Systeme bereits sehr tiefgründig erforscht wurden [25,62], ist die thermische Stabilität von La/B- und ähnlichen Multilayern bisher nur geringfügig untersucht. Nyabero et al. [26] charakterisierten La/B- und LaN/B-Multilayern im Temperaturbereich bis 400 °C. Sie stellten fest, dass es zu einer Zunahme der Periodendicke kommt, die sie mit dem Entstehen von amorphem LaB₆ an den Grenzflächen erklärten, da keine großen Änderungen der Kristallstruktur nachgewiesen worden sind. Für beide Systeme konnte eine Reflektivitätsabnahme bei steigender Temperatur beobachtet werden. Es wurde ein signifikant anderes

Verhalten für La/B- und LaN/B-Systeme gezeigt: Während La/B-Multilayer nach 400 °C etwa die Hälfte ihrer ursprünglichen EUV-Reflektivität nach der Beschichtung eingebüßt hatten, verloren LaN/B-Multilayer nur etwa ein Fünftel. Dies lässt darauf schließen, dass es aufgrund des chemisch gebundenen Lanthans zu einem langsameren Anwachsen der Grenzflächenbreite kommt, wenn die Beschichtung erhöhten Temperaturen ausgesetzt wird. Während die Grenzflächenprozesse und die damit verbundenen Reflexionsverluste im binären System La/B hauptsächlich der Diffusion von Bor in Lanthan zugeschrieben werden [26] ist bisher unklar, welche Prozesse sich in komplexeren Systemen mit mehr Elementen (La/B₄C, LaN/B, LaN/B₄C) abspielen. Es gilt zu klären, welche Rollen Stickstoff und Kohlenstoff spielen und inwieweit diese beispielsweise mit Bor zu Bornitriden, die bereits in ungetemperten LaN/B-Multilayern nachgewiesen werden konnten [55], oder Lanthan zu Lanthannitriden oder -karbiden reagiert.

Schichtspannungen: Zur Beschichtung von Optiken ist es erforderlich, dass die aufgetragenen Schichtsysteme möglichst spannungsfrei sind, um eine Deformation des Substrates und damit verbundene Abbildungsfehler zu vermeiden. Es ist bekannt, dass nahezu alle hochreflektierenden EUV-Multilayer hohe Druckspannungen im Bereich einiger hundert MPa aufweisen. Insbesondere für Mo/Si-Spiegel [63–66], aber auch für Bor-basierte Systeme wie Mo/B₄C [25,62], sind bereits Untersuchungen zur auftretenden Spannung sowie zu Möglichkeiten der Spannungsreduktion veröffentlicht. Durch den Eintrag thermischer Energien in den Multilayer, beispielsweise über eine entsprechend erhöhte Temperatur des Substrates während der Beschichtung [67] oder eine nachträgliche Erwärmung des kompletten Systems [64–66] kann eine Spannungsreduktion erreicht werden. Ebenfalls können der verwendete Arbeitsgasdruck [62,68], das verwendete Sputtergas [69] sowie eine Variation von Γ im Multilayer [63,65] zu verringerter Druckspannung führen. Kritisch ist, dass sich viele der gezeigten Verfahren negativ auf die EUV-Reflektivität der Multilayer auswirken, da sie Diffusion oder das Wachstum rauer Schichten im Multilayer begünstigen, sodass die Beschichtungen die hohen Reflexionsgrade, wie sie in der BEUV-Lithographie gebraucht werden, möglicherweise nicht erreichen können. Derzeit wurden noch keine Arbeiten, die sich mit Schichtspannungen und deren Reduktion in EUV-Spiegeln für 6,3 nm, die auf Lanthan und Bor beruhen, veröffentlicht.

3. Experimentelles

3.1 Probenherstellung durch DC-Magnetronspattern

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt, stellen hochreflektierende EUV-Spiegel herausragende Ansprüche an die Beschichtungstechnologie. Um konstruktive Interferenz aller reflektierten Teilwellen zu ermöglichen, muss die Periodizität der Schichtpaare sichergestellt werden, was exakte Dickenkontrolle und Reproduzierbarkeit der Beschichtungsrate fordert. Aufgrund der hohen Anzahl an Schichten (teilweise > 1000) müssen automatisierte Prozesse erstellbar sein, bei denen die Beschichtungsparameter (Beschichtungsrate, Gasdruck, Substrattemperatur, ...) in der daraus folgenden, langen Prozesszeit von vielen Stunden konstant gehalten werden können. Zunächst wurde die klassische Methode der Bedampfung verwendet, um hochreflektierende EUV-Multilayer herzustellen [31]. Barbee demonstrierte erstmals, dass die Sputtertechnik hierfür ebenfalls geeignet ist [10], die viele Vorteile mit sich bringt und auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde. Es zeigte sich, dass die Qualität der Grenzflächen im Multilayer, die die EUV-Reflektivität realer Spiegel maßgeblich bestimmt, stark von der Energie der schichtbildenden Adatome abhängt [70–72]. Diese lässt sich mittels Magnetron-Sputtern auf verschiedene Arten (z. B. Sputterleistung, Arbeitsdruck, verwendetes Arbeitsgas, Anlegen einer BIAS-Spannung) beeinflussen.

Zur Abscheidung der hier untersuchten EUV-Multilayer wurde eine industrielle Sputteranlage *MRC 903M* von *Kenotec* verwendet. Dieses mit bis zu drei Targets ausgestattete System kann über eine Kryopumpe auf einen Enddruck von 2×10^{-5} Pa evakuiert werden. Zum Abscheiden der Schichten wird zunächst ein Inertgas (Argon) mit einem Gasdruck von etwa 0,1 Pa eingelassen. Zum Zünden des Plasmas wird eine Gleichspannung von ca. 100 V bis 1000 V am Target angelegt, sodass das eingelassene Gas durch Stöße ionisiert wird. Beim Auftreffen der positiv geladenen Argon-Ionen auf das negativ geladene Target wird deren Energie in Form von elastischen und unelastischen Stößen an den Festkörper abgegeben, in dem eine Stoßkaskade entsteht [73]. Dies führt zum ballistischen Herausschlagen der Targetatome. Um die Sputterausbeute zu steigern, wird ein zusätzliches Magnetfeldes verwendet, das die Bahnkurve der Argon-Ionen beeinflusst. Durch nicht senkrecht Eindringen der Ionen ins Targetmaterial wird eine oberflächennähere Energieabgabe gewährleistet, was das Herauslösen der Targetatome aus dem Festkörper vereinfacht. Durch die vom Magnetfeld erzwungene Spiralbahn der Argon-Ionen kommt es ebenfalls zur Verlängerung des Weges derer im Plasma, was eine höhere Ionisationsrate zur Folge hat. Zusätzlich können zum verwendeten Edelgas reaktive Gase (beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff) in den Rezipienten

eingelassen werden. Diese reagieren mit der Targetoberfläche, den Adatomen und der gewachsenen Schicht, sodass Verbindungen wie Nitride und Oxide hergestellt werden können. Dieses Verfahren wurde hier zur Beschichtung von Lanthannitrid-Schichten genutzt.

Die zeitlich sehr stabile Sputterrate ermöglicht es, die Schichtdicken lediglich über die Beschichtungszeit einzustellen. Hierbei wird das zu beschichtende Substrat mit definierter Geschwindigkeit, die antiproportional zur Schichtdicke ist, unter dem Target hindurchbewegt. Bei konstanter Sputterleistung erfolgt die Anpassung der Schichtdicke somit über die Verfahrensgeschwindigkeit. Ein großer Vorteil des Sputterns ist es, dass die Energie der Adatome direkt über den verwendeten Edelgasdruck eingestellt werden kann. Durch diesen wird die mittlere freie Weglänge der Adatome - also die Anzahl der Stöße, die die abgesputterten Atome mit denen des Arbeits- und Restgases auf dem Weg zwischen Target und Substrat erfahren - bestimmt. Je weniger unelastische Stöße die Atome erfahren, desto höher ist ihre Energie beim Auftreffen auf das Substrat. Für Sputterprozesse mit Argon beträgt die Energie der Adatome, wenn sie das Substrat erreichen, typischerweise etwa 1 ... 10 eV [73].

Um möglichst glattes Schichtwachstum zu gewährleisten, wurden in dieser Arbeit $25 \times 25 \text{ mm}^2$ große, polierte, einkristalline Si-Substrate mit einer Oberflächenrauigkeit (RMS) von weniger als 0,15 nm verwendet.

3.2 Probencharakterisierung

Die genaue Untersuchung der hergestellten Schichten stellt für EUV-Multilayer eine herausfordernde Aufgabe dar, da hier die Charakterisierung sehr vieler und gleichzeitig extrem dünner Schichten erfolgen muss. Da eine genaue Erfassung aller einzelnen Schichten und Grenzflächen separat unmöglich ist, müssen oft Aussagen unter Voraussetzung der Periodizität der Struktur getroffen werden. Hier kommen Verfahren mit EUV- und Röntgenstrahlung zum Einsatz, die aufgrund ihrer Eindringtiefe und kurzen Wellenlänge Informationen über Schichtdicken und -dichten, sowie die Breite und Rauigkeit der Grenzflächen liefern können. Insbesondere die Charakterisierung der Grenzflächen stellt sich für EUV-Spiegel als kritisch heraus, da deren Beschaffenheit im Subnanometerbereich an die Auflösungsgrenzen vieler Methoden stößt. Hier können hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Querschnittsaufnahmen Aufschluss geben. Oft spiegeln sich Schicht- und Grenzflächeneigenschaften auch an der Oberfläche der Schichten wider, die topographisch mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht werden können.

3.2.1 Untersuchungen mit Röntgenstrahlung

Seit vielen Jahren werden Röntgenstrahlen im Labor zur Untersuchung von Festkörpern und dünnen Schichten verwendet. Vorteilhaft ist, dass die Proben zerstörungsfrei vermessen werden können. Ausreichend hohe Intensitäten der Strahlung sind auch für Labormessgeräte ohne großen Aufwand zu realisieren, sodass geringe Messzeiten mit modernen Instrumenten erreicht werden können. Aufgrund der kurzen Wellenlängen im Ångström-Bereich, die in der Größenordnung von Atomabständen in Festkörpern liegen, lassen sich u.a. Struktur, Kristallorientierungen und Grad der Kristallinität in den Schichten sehr genau bestimmen. Mit Röntgenbeugungs- und -fluoreszenzanalysen kann ebenfalls auf die chemische Zusammensetzung geschlossen werden.

3.2.1.1 Röntgenreflexion (XRR)

Die spekulare Röntgenreflexion, kurz XRR (vom Engl.: X-ray reflection), wird genutzt, um Dicken, Dichten sowie Ober- und Grenzflächenrauheiten von dünnen Schichten zu bestimmen. In dieser Arbeit wurde ein kommerzielles Röntgendiffraktometer *D8-Discover* von *Bruker AXS* verwendet. Der verwendete Messaufbau ist in Abbildung 5 dargestellt.

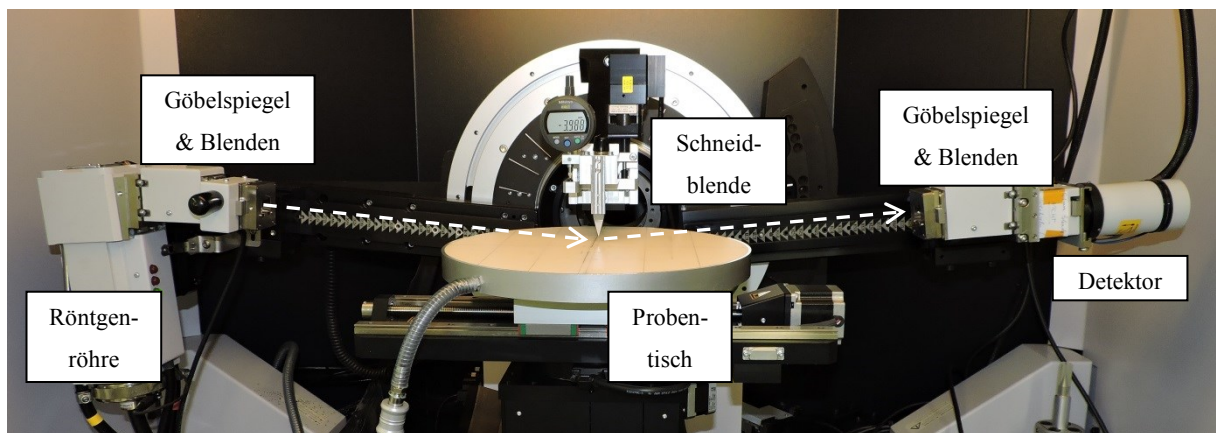


Abbildung 5: Genutztes Röntgendiffraktometer *D8-Discover*

Die von der Cu-Anode emittierte Strahlung wird durch die Optik bestehend aus einem Göbelspiegel und Blenden parallelisiert und auf die zu untersuchende Probe gelenkt. Zusätzlich sorgt der Göbelspiegel für eine Monochromatisierung auf die beiden $K\alpha$ -Anteile des verwendeten Cu-Spektrums ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). Der relative Wellenlängenfehler $\Delta\lambda_{K\alpha}/\lambda_{K\alpha}$ beträgt ca. 0,1%. Die spekular reflektierten oder gestreuten Anteile können winkelabhängig vom Detektor erfasst werden. Beide Goniometerarme sind unabhängig voneinander in Schrittwerten von $0,0002^\circ$ bewegbar. Der absolute Winkelfehler $\Delta\theta$ beträgt $0,002^\circ$.

Interessant ist im EUV- und Röntgenbereich der Effekt der äußeren Totalreflexion. Nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz tritt Totalreflexion nur beim Übergang vom optisch dichteren zum dünneren Medium auf. Da die Realteile der Brechzahlen im hier betrachteten Wellenlängenbereich stets kleiner als 1 sind*, ist das Phänomen der Totalreflexion hier beim Übergang Vakuum (bzw. Luft) – Schicht für streifende Einfallswinkel $\theta < \theta_{\text{krit}} \approx 0,2 \dots 0,5^\circ$ zu beobachten. Da zur Messung der Röntgenreflexion unter streifendem Einfallswinkel nahe 0° gearbeitet wird, trifft ein Teil des Primärstrahls nicht die Probenoberfläche, sondern geht darüber (oder darunter) hinaus. Dies führt dazu, dass die spekulär reflektierte Intensität, die auf die Intensität der Totalreflexion normiert ist, für Einfallswinkel $0 < \theta < \theta_{\text{krit}}$ teilweise kleiner als 1 ist und zunächst mit steigendem Einfallswinkel linear anwächst, bis der komplette Messstrahl die Probe trifft. Die ca. $20 \mu\text{m}$ über der Probenoberfläche angebrachte Scheidblende sorgt dafür, dass zu hohe Anteile des Primärstrahls abgeschnitten werden, um diesen Effekt bestmöglich zu verhindern, ohne die Intensität des Strahls zu stark zu verringern.

Mit zunehmendem Einfallswinkel $\theta > \theta_{\text{krit}}$ sinkt die reflektierte Intensität ab, wobei $I \sim \theta^{-4}$ gilt [31]. Dies bedeutet, dass im relevanten Winkelbereich ($\theta = 0 \dots 7^\circ$) Intensitätsunterschiede von 7 Größenordnungen gemessen werden müssen, was nur durch die Nutzung variabler Absorber und Integrationszeiten während einer Messung erreicht werden kann. Da es sich bei diesem Verfahren um Intensitätsmessungen handelt, bei denen keine Phaseninformation der reflektierten Strahlung mehr detektiert werden kann, stellen inverse Fouriertransformationen der gemessenen Reflexionskurven keine Möglichkeit dar, um genaue Rückschlüsse auf die Probenbeschaffenheit zu ziehen. Stattdessen müssen Simulationen von angenommenen Schichten berechnet und dann an die gemessene Kurve angepasst werden. Hierbei werden den Schichten typischerweise drei Parameter zugewiesen: Schichtdicke, Dichte und Ober- bzw. Grenzflächenrauigkeit. Diese können dann variiert werden, während numerische Algorithmen [74] (Simplex, simulated annealing, genetic algorithm) die Abweichung zwischen gemessener und simulierter Kurve minimieren. Es gilt anzumerken, dass selbst bei hervorragender Übereinstimmung nicht von der Richtigkeit der erhaltenen Lösung ausgegangen werden kann, da aufgrund des vorliegenden, inversen Problems, bei dem keine Phaseninformationen mehr vorhanden sind, verschiedene Systeme die gleiche Reflexionskurve $R(\theta)$ aufweisen können. Software zur Simulation der Reflexionskurven ist

* Dies gilt nicht in der Nähe von Absorptionskanten, wo es durch *anormale Dispersion* auch zu Realteilen > 1 (d.h. $\delta < 0$) kommen kann.

kommerziell erhältlich. In dieser Arbeit wurde *Leptos 7* von *Bruker AXS* verwendet. Der Verlauf der Reflexionskurve beim beispielhaften Übergang Luft-Silizium wurde hiermit berechnet und ist u. a. in Abbildung 6 zu sehen.

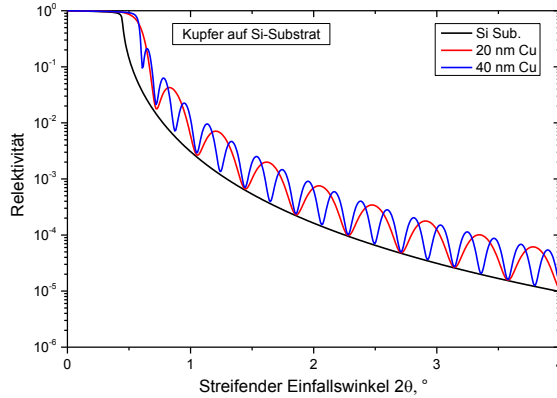


Abbildung 6: Berechnete XRR-Reflexionskurve eines idealen Si-Substrates (schwarz) mit einer 20 nm (rot) bzw. 40 nm (blau) dicken Kupfer-Schicht

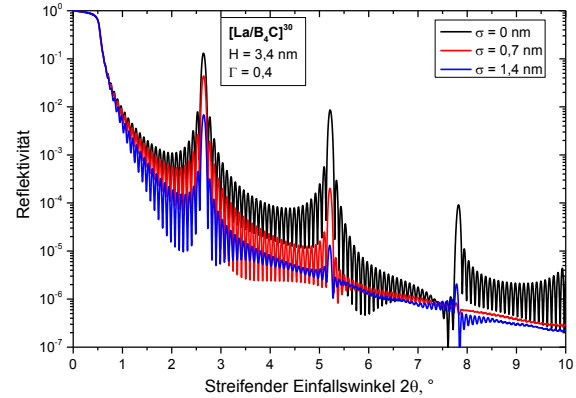


Abbildung 7: Berechnete XRR-Reflexionskurve eines La/B₄C-Multilayers ($N = 30$, $\Gamma = 0,4$) mit verschiedenen Grenzflächenbreiten

Liegen mehrere Grenzflächen vor (z. B. Luft-Schicht und Schicht-Substrat), so interferieren die jeweilig reflektierten Anteile der verschiedenen Grenzflächen. Für variierende Einfalls- und Detektorwinkel θ und 2θ entsteht somit eine überlagerte Modulation der Intensität, sogenannte Kiessig-Oszillationen [75], die für Multilayer als Bragg-Peaks bezeichnet werden. Beispielhaft sind in Abbildung 6 Reflexionskurven von 20 nm und 40 nm Kupfer auf einem Si-Substrat gezeigt.

Aus den Winkelpositionen der Minima oder Maxima lässt sich die Schichtdicke d nach [75] bestimmen:

$$d = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{m_2^2 - m_1^2}{\theta_2^2 - \theta_1^2}} \quad (18)$$

Der relative Schichtdicken- oder Periodendickenfehler beträgt hier:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{\Delta \theta}{\theta} \approx 0,2 \% \quad (19)$$

Es zeigt sich, dass der Abstand der Extrema für dickere Schichten kleiner wird, wie es auch in Abbildung 6 für 20 nm und 40 nm dicke Kupfer-Schichten zu sehen ist.

Die XRR-Kurven periodischer Schichtstapel, hier am Beispiel von La/B-Multilayern mit 30 Perioden, zeigen oft einen wie in Abbildung 7 dargestellten Verlauf (schwarze Kurve). Für genaue theoretische Beschreibungen hierzu sei auf [76] verwiesen. Bei bestimmten Winkeln, die sich mittels der Bragg-Gleichung (11) berechnen lassen und von der Periodendicke H

abhängen, treten analog zur EUV-Reflexion intensive Bragg-Peaks auf. Die Kiessig-Oszillationen sind zwischen den Peaks zu erkennen, die die Gesamtschichtdicke widerspiegeln. Bei sehr hoher Periodenanzahl und somit Gesamtschichtdicke kann diese Modulation aufgrund der begrenzten Winkelauflösung des Diffraktometers nicht mehr beobachtet werden. Abhängig von Material, Dichtekontrast und Rauigkeit der Schicht können Oszillationen einer Gesamtschichtdicke von bis zu etwa 200 ... 250 nm noch aufgelöst werden.

Neben der Dicke von Schichten kann auch auf deren Dichte geschlossen werden, da hiervon der Grenzwinkel der Totalreflexion abhängt. Für diesen gilt [31]:

$$\sin\theta_{krit} \approx \theta_{krit} \approx \sqrt{2\delta} = \sqrt{\frac{r_0\lambda^2\rho f_1}{\pi m_{At}}} \quad (20)$$

Da die Totalreflexion im EUV- und Röntgenbereich meist keine scharfe Kante bei einem kritischen Winkel zeigt, wird *in praxi* oft der Winkel, bei dem die halbe Intensität der Totalreflexion vorliegt, als Grenzwinkel angenommen. Ebenfalls spielt der Dichte- und Brechzahlunterschied eine wichtige Rolle für die Intensität der Kiessig-Oszillationen oder der Bragg-Peaks. Für Multilayer, deren Einzelschichtdicken im Bereich weniger Nanometer liegen, kann mithilfe des Grenzwinkels der Totalreflexion nicht etwa die Dichte der obersten Schicht, sondern die mittlere Dichte oberflächennaher Schichten bestimmt werden. Bei periodischen Multilayern mit bekannten Schichtdichten kann so auf das Verhältnis der Schichtdicken zueinander geschlossen werden.

Neben der Schichtdicken- und Dichtebestimmung wird XRR auch zur Untersuchung der Grenz- und Oberflächenrauigkeit genutzt. Wie schon im Kapitel 2.2.3 erläutert wurde, führen Rauigkeiten und Diffusionsprozesse zur Verbreiterung der Grenzfläche und zur Abnahme von deren Reflektivität, die sich in XRR-Messungen als Intensitätsverluste äußern. Die dort vorgestellten Modelle können hier zur Modellierung der Grenzflächenbreite genutzt werden. Abbildung 7 ebenfalls zeigt den simulierten Einfluss erhöhter Grenzflächenbreiten auf die XRR-Kurve eines La/B-Multilayers. Hierzu wurde ein Nevot-Croce-Faktor zur Modellierung genutzt. Bei erhöhter Breite (hier $\sigma = 0,7$ nm bzw. 1,4 nm auf beiden Grenzflächen) lässt sich beobachten, dass die Intensität der Bragg-Peaks drastisch abnimmt. Gleichwohl sinkt die Anzahl der insgesamt zu beobachtenden Bragg-Peaks. Beides, also die Intensität und Anzahl der Bragg-Peaks gibt demnach Aufschluss über die Qualität der Grenzflächen, wobei wie schon erwähnt nicht ohne weiteres zwischen Verlusten durch Rauigkeit oder Interdiffusion unterschieden werden kann. Weiterhin empfiehlt es sich für die

Charakterisierung dieser Grenzflächen eines La/B₄C-Multilayers mittels XRR-Messungen, nicht die hochreflektierenden Multilayer mit 250 Perioden zu untersuchen, da hier aufgrund der zu geringen Winkelauflösung des Diffraktometers keine Kiessig-Oszillationen der hohen Gesamtschichtdicke mehr detektiert werden können. Ebenfalls führen minimale Schwankungen der Periodendicke durch kleine Fluktuationen der Beschichtungsbedingungen zur Verbreiterung der Bragg-Peaks, was einen genauen Fit verkompliziert. Weiterhin nimmt die Zeit zur Berechnung der Simulation für Multilayer mit hoher Anzahl von Perioden stark zu. Daher ist es zu empfehlen, hauptsächlich Multilayer mit wenigen Perioden ($N \leq 50$) genau zu charakterisieren, diese Ergebnisse auf Systeme mit vielen Schichten zu übertragen und – soweit möglich – nur noch im Detail zu variieren.

3.2.1.2 Röntgenbeugung (XRD)

Röntgenstrahlen können nicht nur, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, an Grenzflächen zwischen verschiedenen Schichten reflektiert werden, sondern auch an den Netzebenen kristalliner Schichten gebeugt werden, da interatomare Abstände und die verwendete Röntgenwellenlänge in der gleichen Größenordnung (Ångströmbereich) liegen. Typischerweise wird die zur Probenoberfläche ausgerichtete, symmetrische $\theta - 2\theta$ - (Bragg-Brentano) Geometrie genutzt, bei der die einfallende Strahlung an den Atomen oberflächenparalleler Netzebenen gebeugt wird. Analog zur Überlegung, die über konstruktive Interferenz bei der Reflexion von Multilayern zur Bragg-Gleichung (10) führt, lässt sich diese Bedingung im Rahmen einer kinematischen Beugungstheorie [77] auch für Röntgenbeugung an Kristallgittern formulieren:

$$m\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_i \quad (21)$$

Es kommt also unter einem bestimmten Einfallswinkel θ_i zur konstruktiven Interferenz der gebeugten Strahlung, wenn ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ dem Abstand der Netzebenen mit den Millerschen Indizes (h , k und l) d_{hkl} entspricht. In allen anderen Fällen kommt es zu destruktiver Interferenz. Die Peakpositionen werden dann mit denen von Datenbanken [78] verglichen, um auf die vorliegenden Phasen zurückschließen zu können.

Wichtig ist, dass die Breite der Reflexe von der Anzahl der beitragenden Netzebenen abhängt. Mithilfe der Scherrer-Gleichung [79], kann auf die Korngröße L (senkrecht zur Probenoberfläche) rückgeschlossen werden:

$$L = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta)\cos(\theta_0)} \quad (22)$$

Hierbei gibt $\Delta(2\theta)$ die Halbwertsbreite des beim Einfallswinkel θ_0 auftretenden Beugungs-peaks an. Der Faktor k ist durch die Form der Kristallite gegeben und beträgt in etwa 1. Die Bestimmung der Halbwertsbreite und Winkelposition der Peaks geschieht in dieser Arbeit durch Fit einer Pseudo-Voigt-Kurve an die Messdaten, wie es [77] empfiehlt.

Durch Rocking-Scans, bei denen die Probe bei fester $\theta - 2\theta$ - Einstellung verkippt wird, kann auf die Orientierung der Kristallite zurückgeschlossen werden. Für weitere Details sei auf [77] verwiesen.

3.2.1.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, vom Engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy) wird die zu untersuchende Probe mit Röntgenstrahlung (hier: Al-K α , $E \approx 1487$ eV) bestrahlt. Die so angeregten Atome der Probe geben Elektronen ab, die den Festkörper verlassen können, wenn sie die Austrittsarbeit (typischerweise einige eV) überwunden haben. Die verbleibende kinetische Energie der ausgetretenen Elektronen hängt dann nur noch von ihrer ursprünglichen Bindungsenergie ($E_{\text{Bind.}}$) zum Atom ab. Energiedispersive Übersichtsspektren zeigen charakteristische Peaks, aus deren spektraler Lage und Intensität (mithilfe von elementspezifischen Korrekturfaktoren) auf die stöchiometrische Zusammensetzung des untersuchten Probenbereichs geschlossen werden kann. Da die Elektronen keine unelastischen Stöße erfahren dürfen, werden nur oberflächennahe Bereiche bis etwa 5 ... 10 nm Tiefe charakterisiert [80–82].

Detailspektren der elementspezifischen Peaks enthalten Informationen über die Bindungszustände der Atome des Festkörpers, da chemische Bindungen zu einer spektralen Verschiebung der Peaks führen. Durch Fits von Simulationen an die gemessenen Spektren und den Vergleich mit Datenbanken (bspw. [83]) können somit auch quantitative Aussagen zu Bindungszuständen in der zu charakterisierenden Probe getroffen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sind XPS-Messungen an einem Gerät der Firma *Thermo VG Scientific*, Typ *K-Alpha* von der *nanoAnalytics GmbH* in Münster durchgeführt worden. Da die Oberfläche der Proben oft durch Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe kontaminiert ist, sind vor der Messung einige Nanometer der zu untersuchenden Fläche mittels Argon-Ionenbeschuss abgetragen worden. Erst dann wurden Übersichts- und Detailspektren angefertigt. Für die quantitative Elementzusammensetzung gibt *nanoAnalytics* einen relativen Fehler

von 10 % an, die Nachweisgrenze beträgt je nach Element etwa 0,1 ... 1 at%. Für die mittels eines Fits bestimmten Bindungsanteile kann keine quantitative Fehlerangabe gemacht werden. Durch die Nutzung von Beiträgen verschiedener Bindungstypen (Element A an B, A an C, ...) wird versucht, das gemessene Spektrum nachzubilden, wobei eine Eindeutigkeit der Lösung nicht sicher gewährleistet werden kann.

3.2.2 EUV – Reflektometrie (EUVR)

Die sogenannten *at-wavelength*-Messungen, hier also EUV-Reflexionsmessungen bei Wellenlängen zwischen 6,5 nm und 6,9 nm, sind unverzichtbar zur Charakterisierung der EUV-Spiegel. Da die Stahlerzeugung, -führung und Detektion im Labormaßstab nur unter großem Aufwand möglich und mit hohen Fehlertoleranzen verbunden ist, sind die EUV-Reflexionsmessungen am Elektronenspeicherring *BESSY II* der *Physikalisch-Technischen-Bundesanstalt* in Berlin durchgeführt worden. Durch die außerordentliche Strahlqualität des Synchrotrons können dort hochpräzise Messungen vorgenommen werden. Typischerweise wird $R(\lambda)$ bei festem Einfallswinkel α oder $R(\alpha)$ bei fester Wellenlänge λ zur Charakterisierung der EUV-Spiegel genutzt. Für Wellenlängen um etwa 13 nm werden von der PTB folgende Unsicherheiten angegeben [84]: Für die Peakreflexion wird eine relative Genauigkeit von 0,14% angegeben, die sich aus der Fluktuationen der Strahlungsintensität, der Inhomogenität des Detektors, Einflüssen höherer Ordnung und diffus gestreutem Licht zusammensetzt. Die relative Wellenlängenungenauigkeit beträgt 0,014%. Diese Werte werden hier auch für Wellenlängen in der Nähe von 6,7 nm angenommen.

Die Simulation der gemessenen Reflexionskurven erfolgt analog zu denen der XRR-messung. Wieder werden berechnete Kurven durch Variation von Strukturparametern der Multilayern (H , Γ , ρ , Breite der verschiedenen Grenzflächen) durch numerische Minimierungsalgorithmen an die Messungen gefittet. Hierfür wurde in dieser Arbeit die frei verfügbare Software *IMD* von D. Windt genutzt [43].

3.2.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

1986 wurde das erste Rasterkraftmikroskop (AFM vom Engl.: atomic force microscope) von G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber entwickelt [85]. Es wird zur nanoskaligen Charakterisierung von Oberflächen verwendet. Eine feine (und möglichst einatomige) Spitze wird durch einen Piezosteller sehr nah an die Probenoberfläche herangefahren, wodurch Wechselwirkungskräfte wie elektrostatische Coulombkräfte und die Pauli-Abstoßung auftreten. Die z-Auslenkung des Cantilevers, an dem die Spitze angebracht ist, kann mittels eines

Lasers gemessen werden. Typischerweise wird die Untersuchung im dynamischen Nicht-Kontaktmodus durchgeführt. Hierbei wird der Cantilever zum Schwingen mit seiner Eigenfrequenz angeregt. Die Nähe zur zu untersuchenden Oberfläche verstimmt die Schwingungsfrequenz, sodass durch Messen derer bei gleichzeitigem Abrastern der Probenoberfläche ein Topographieabbild erstellt werden kann.

Genutzt wurde ein *AFM Dimension 3100* des Herstellers *Digital Instruments Veeco Metrology Group*. Die gewählte Größe des Scanbereiches begrenzt die minimal nachweisbare Ortsfrequenz und liegt bei der genutzten Scanbreite von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ bei $f_{\min}^{AFM} \approx 1 \mu\text{m}^{-1}$. Die spektrale Obergrenze hängt hingegen von der Auflösung in x-y-Richtung ab und wird hier durch die Anzahl der Messpunkte bestimmt. Abgeschätzt wurde diese bereits in [86]: Bei 512 Messpunkten und unter Berücksichtigung des Sampling-Theorems sowie der Tatsache, dass es sich nicht um eine ideale, einatomige Messspitze handelt, ergibt sich für die maximal messbare Ortsfrequenz $f_{\max}^{AFM} \approx 50 \mu\text{m}^{-1}$. Der in dieser Arbeit meist genutzte RMS-Wert der Oberfläche wird mit einer Genauigkeit von 10 % bestimmt.

3.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Mithilfe eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) können Querschnittsaufnahmen der Schichten mit einer Auflösung im Ångströmbereich erstellt werden. Hierbei durchstrahlen Elektronen, nachdem sie eine Beschleunigungsspannung mehrerer hundert kV durchlaufen haben, einen speziell präparierten Querschnitt der Probe [87,88]. Um Elektronentransparenz zu erreichen, muss die Probe zunächst mittels mechanischer Polierschliffverfahren (hier: Keilschliffmethode [89]) und dann durch Ionenbeschuss auf eine Dicke von wenigen Nanometern gedünnt werden. Es ist zu beachten, dass die Probe während dieses Präparationsverfahrens zur Aushärtung des verwendeten Klebers zwangsweise Temperaturen von 150 °C für 2 h ausgesetzt werden muss, was beispielsweise die Kristallstruktur oder die Durchmischung der Elemente an den Grenzflächen beeinflussen kann. Ebenfalls kann der Beschuss durch die zum Ausdünnen genutzten Ionen oder hochenergetischen Elektronen zu unerwünschten Energieeinträgen führen [90].

Neben hochauflösenden Bildern kann das TEM auch zur Messung der Elektronenbeugung beim Durchgang durch die Schichten genutzt werden, um aus dem Beugungsbild Erkenntnisse über die kristalline Beschaffenheit der Probe zu gewinnen.

Die transmissionsmikroskopischen Aufnahmen sind am *Fraunhofer IWMS* in Halle an einen *FEI TITAN3 G2 80-300* entstanden. Für hochauflösende Bilder wurde eine Beschleunigungsspannung von 300 kV angelegt.

Die hiermit aufgenommenen Bilder wurden zum Teil verwendet, um Informationen über die Beschaffenheit der Grenzflächen im Multilayer zu gewinnen. Wenngleich es aufgrund der starken Durchmischung der Schichten schwer fällt, genaue Dicken der Grenzflächen anzugeben, können dennoch Aussagen über das Verhältnis der Grenzflächenbreiten getroffen werden. Hierzu sind Helligkeitsprofile der Bilder entlang der Wachstumsrichtung des Multilayers (d.h. vom Substrat in Richtung Oberfläche) angefertigt worden. Dabei wurden sie auf einer lateralen Breite von 20 nm gemittelt, um Rauschen zu unterdrücken. Da verschiedene Effekte (Dicke der Probe, Fokussierung, Belichtungszeit) das Helligkeitsprofil stark beeinflussen, gestaltet sich der direkte, quantitative Vergleich verschiedener Bilder und Proben schwierig. Nur bei speziell präparierten Proben und gewählten Messbedingungen können beispielsweise quantitative Aussagen zu Dichteverläufen getroffen werden [91]. Einige relative Vergleiche sind aber dennoch möglich.

Die Helligkeitsprofile zeigen periodische Intensitätsschwankungen entsprechend der leichten und damit hellen, Bor-haltigen und den schweren, dunklen, Lanthan-haltigen Schichten. Zwischen denen befinden sich Übergangsbereiche, die durch lineare Funktionen approximiert werden können. Die Anstiege der Geraden ($s_{B_4C-auf-La}$ oder $s_{La-auf-B_4C}$) enthalten Informationen über die Breiten der Grenzflächen: Ein betragsmäßig höherer Anstieg entspricht einem schmalen Grenzbereich. Die Anstiege jeder Grenzfläche von jeweils 10 oder 20 Perioden (je nach Vergrößerung des TEM-Bildes) sind ausgewertet und gemittelt worden. Die Standardabweichung dieser Werte wurde hier als Fehler angegeben. Da keine Absolutwerte verschiedener Proben verglichen werden können, wird der Quotient der Anstiege ermittelt:

$$q_{La/B_4C} = |s_{La-auf-B_4C} - s_{B_4C-auf-La}| \quad (23)$$

An den für TEM-Untersuchungen präparierten Lamellen kann ebenfalls energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt werden. Hierbei handelt es sich um eine Methode zur Bestimmung der lokalen Elementverteilung. Durch den Beschuss der Probe mit hochenergetischen Elektronen (hier wieder 300 keV) werden in dieser Röntgenquanten erzeugt. Durch energieaufgelöste Detektion kann auf die Elementzusammensetzung der untersuchten Probenstelle geschlossen werden. Ein Problem, das die Ortsauflösung beschränkt, stellt neben der Fokusgröße des Elektronenstrahls die Anregungsbirne im Material dar, deren

Ausdehnung in der Tiefe meist im Mikrometerbereich liegt. Weitere Details zum Verfahren sind in [92,93] zu finden.

Durch die hier verwendete, extrem dünne TEM-Lamelle wird dies weitestgehend unterdrückt. Aufgrund des geringen Wechselwirkungsvolumens zwischen Elektronenstrahl und Probe ist die erzeugte Röntgenquantenintensität allerdings sehr gering, sodass hohe Messzeiten und somit Unsicherheiten durch thermische Drifts entstehen. Trotz möglichst großer Integrationszeiten zeigte sich bei der Untersuchung der Multilayer, dass die gemessenen Intensitäten zu gering für sichere quantitative Bestimmungen der Elementzusammensetzungen der Schichten sind. Dennoch können durch das Erstellen von Linienprofilen Elementverteilungen der Lamellen bestimmt werden, aus denen also qualitativ gefolgert werden kann, in welchen Schichten bestimmte Elemente verstärkt vorkommen. Die Ortsauflösung beträgt hier in etwa 0,5 ... 1 nm.

3.2.5 Schichtspannungsmessung

Zur Bestimmung der mechanischen Verspannung einer Beschichtung wird die schichtinduzierte Deformation des darunterliegenden Substrates mit einem Dünnschichtspannungsmessgerät *FLX-2320* des Herstellers *Tencor* untersucht. Mithilfe der Stoney-Gleichung [94] kann aus den Krümmungsradien des Substrates vor (R_1) und nach der Beschichtung (R_2) auf die Spannung η geschlossen werden:

$$\eta = \frac{E_{Sub.}}{1 - \nu_{Sub.}} \frac{d_{Sub.}^2}{6d_{Schicht}} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (24)$$

Dazu werden weiterhin das Elastizitätsmodul $E_{Sub.}$, die Poisson-Zahl $\nu_{Sub.}$ und die Dicke d_{Sub} des Substrates, sowie die Dicke der Beschichtung $d_{Schicht}$ benötigt. Als Substrate werden hier einkristalline Si-Wafer ($\varnothing = 3$ Zoll, $d_{Sub.} = 380 \mu\text{m}$) verwendet, deren Durchbiegung entlang einer Linie mittels eines Lasers vermessen wird. Es ist Konvention, Zugspannung mit einem positiven und Druckspannungen mit einem negativen Vorzeichen anzugeben. Als Messungenauigkeit werden 50 MPa angenommen.

3.2.6 Tempern der Proben

Um die thermische Stabilität der Proben zu untersuchen, wurde ein Vakuumtemperofen der Firma *Systec* genutzt. Dieser ermöglicht es, Proben im Hochvakuum ($p_0 \approx 10^{-4}$ Pa) bis zu einer Temperatur von 800 °C zu erhitzen und bei der gewünschten Temperatur für mehrere Stunden zu halten. Die Temperaturgenauigkeit wird vom Hersteller nicht angegeben. Die

gemessene Schwankung der Temperatur, wenn diese vom System konstant gehalten werden soll, beträgt etwa $\Delta T = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Während für den Aufheizprozess eine Temperaturrampe eingestellt werden kann, die hier für alle Versuche auf 2 K/min festgelegt worden ist, ist der Abkühlprozess nicht aktiv steuerbar. Dieser geschieht allerdings insbesondere für geringere Temperaturen deutlich langsamer (typischerweise 3 Tage von $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur) als der Aufheizprozess (einige Stunden). D.h., dass die getemperten Proben einerseits länger als die im Prozess angegebene Zeit erhöhten Temperaturen ausgesetzt waren und der Aufheiz- und Abkühlprozess nicht für alle Proben die gleiche Zeit in Anspruch nahm. Für die Temperzeit wurde für alle Versuche $t = 10 \text{ h}$ gewählt.

4. Struktur von Bor-basierten Multilayern

4.1 Untersuchungen an Einzelschichten

Um das Wachstum von La, LaN und B₄C im Multilayer besser verstehen zu können, wurden zunächst Einzelschichten der Materialien mittels Röntgenreflexion und -beugung charakterisiert. Anzumerken ist, dass sämtliche Lanthan- und LaN-Schichten durch eine mindestens 3 nm dicke B₄C-Deckschicht gegenüber Umgebungsluft geschützt werden müssen, um deren rasche Degradation zu verhindern.

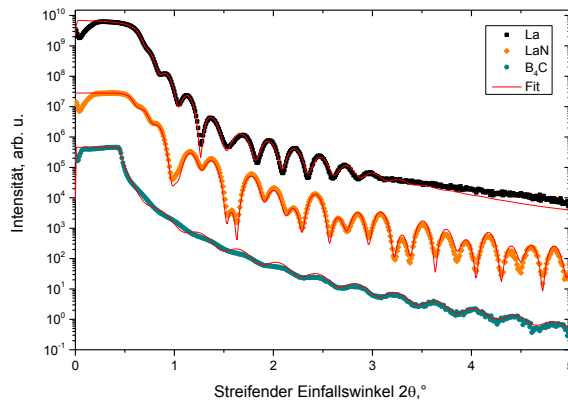


Abbildung 8: XRR-Messung sowie dazugehöriger Fit einer Lanthan-, LaN- und B₄C-Einzelschicht einer Dicke von jeweils etwa 25 nm.

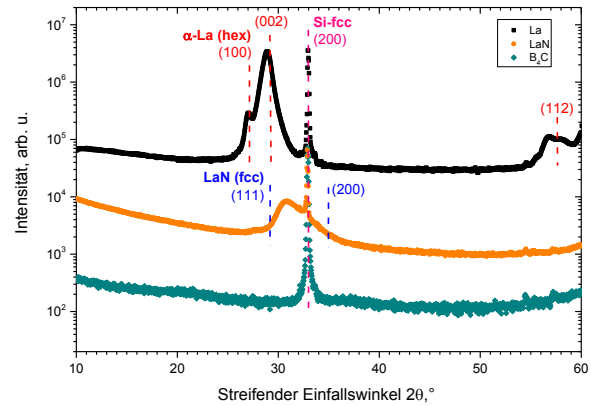


Abbildung 9: XRD-Messung einer La-, LaN- und B₄C-Einzelschicht ($d \approx 25$ nm). Zusätzlich sind die Peakpositionen der α -La- und α -LaN-Phase aus der Literatur gezeigt [95,96].

Tabelle 2: Ergebnisse der XRR-Fits der Lanthan-, LaN- und B₄C-Einzelschicht

Material	d [nm] ($\pm 0,1$ nm)	σ [nm] ($\pm 0,1$ nm)	ρ [g/cm ³] ($\pm 0,1$ g/cm ³)	ρ_{Bulk} [g/cm ³]
La	31,6	1,3	6,2	6,15 [97]
LaN	24,7	0,7	6,8	6,8 [98]
B ₄ C	20,0	0,4	2,6	2,52 [98]

Die Fits der gemessenen XRR-Kurven in Abbildung 8 zeigen das deutlich unterschiedliche Wachstumsverhalten von Lanthan-, LaN- und B₄C-Schichten einer Dicke von etwa 25 nm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Während B₄C sehr glatte Schichten bildet ($\sigma = (0,4 \pm 0,1)$ nm), weist Lanthan – wie es typisch für polykristalline Metalle ist – eine höhere Oberflächenrauigkeit ($\sigma = (1,3 \pm 0,1)$ nm) auf. Das zusätzliche Einbringen von Stickstoff während der Lanthan-Beschichtung führt zum Wachstum glatterer LaN-Schichten ($\sigma = (0,7 \pm 0,1)$ nm). Alle drei Schichten erreichten die für die jeweiligen Bulk-Materialien tabellierte Dichte. Dies spricht für ein kompaktes Schichtwachstum, was im Hinblick auf die

Multilayer wünschenswert ist, da so beim Aufeinanderbeschichten der Materialien weniger Möglichkeiten zur Interdiffusion geboten werden. Abbildung 9 zeigt, dass es ebenfalls große Unterschiede hinsichtlich der Kristallstruktur der Materialien gibt. Die B_4C -Schicht ist vollständig röntgenamorph, lediglich der (200)-Bragg-Peak des einkristallinen Si-Substrates ist in der Messung zu sehen. Das abgeschiedene Lanthan liegt in einer polykristallinen Form seiner α -Phase vor – die auftretenden Bragg-Peaks können mit Hilfe einer Datendank [95] klar zugeordnet werden. Die mittels Scherrer-Formel (22) abgeschätzte Kristallitgröße liegt für die etwa 32 nm dicke Schicht bei ca. 11 nm. Anders verhält es sich bei LaN: Die nach Scherrer etwa 3 nm großen Kristallite lassen sich keiner in den Datenbanken vorhandenen LaN-Phase zuordnen. Die berechneten Peaks [96] der laut [99,100] bei Raumtemperatur und Normaldruck vorliegenden fcc-Phase sind zum Vergleich im relevanten Winkelbereich eingezeichnet, passen allerdings nicht zur Messung. Wenngleich es auch andere LaN-Phasen gibt, die bei der Herstellung unter hohem Druck oder bei hoher Temperatur entstehen [101], ist eine Bildung solcher hier nicht naheliegend. Vermutlich weist das durch reaktives Sputtern abgeschiedene LaN nicht die ideale 1:1 Stöchiometrie auf, was zur Ausprägung anderer, nicht tabellierter Kristallite führte. Um dies zu untersuchen, sind XPS-Messungen an den Schichten durchgeführt worden. Für die LaN_x -Schichten wurde eine Stöchiometrie von $x = 0,72 \pm 0,14$ ermittelt. Die Schichten sind also nicht vollständig mit Stickstoff gesättigt, was die obigen Diskrepanzen der XRD-Befunde erklärt. Trotz des vom 1:1 abweichenden Verhältnisses der Elemente werden diese Schichten im Folgenden der Einfachheit halber als „LaN-Schichten“ bezeichnet.

4.2 Struktur von La/ B_4C -Multilayern

Inwiefern die für die Einzelschichten ermittelten Eigenschaften auch auf die Multilayer zutreffen, gilt es im Folgenden zu ermitteln. Viele Größen wie Dichte, Rauigkeit und Kristallinität der Schicht sind schichtdickenabhängig – können sich also im Multilayer, in dem Schichtdicken von wenigen Nanometern vorliegen, drastisch von denen der Einzelschicht unterscheiden. Insbesondere die Interdiffusion beider Materialien und die damit verbundene Ausbildung der Grenzflächen kann die Beschaffenheit der dünnen Schichten stark beeinflussen. Die hochauflösenden TEM-Bilder in Abbildung 10 zeigen den Aufbau eines periodischen La/ B_4C -Multilayers ($H = 3,4$ nm, $\Gamma = 0,4$). Auf dem Si-Substrat sind dementsprechend abwechselnd etwa 1,4 nm Lanthan (dunkle Bereiche) und 2,0 nm dicke B_4C -Schichten (helle Bereiche) abgeschieden worden.

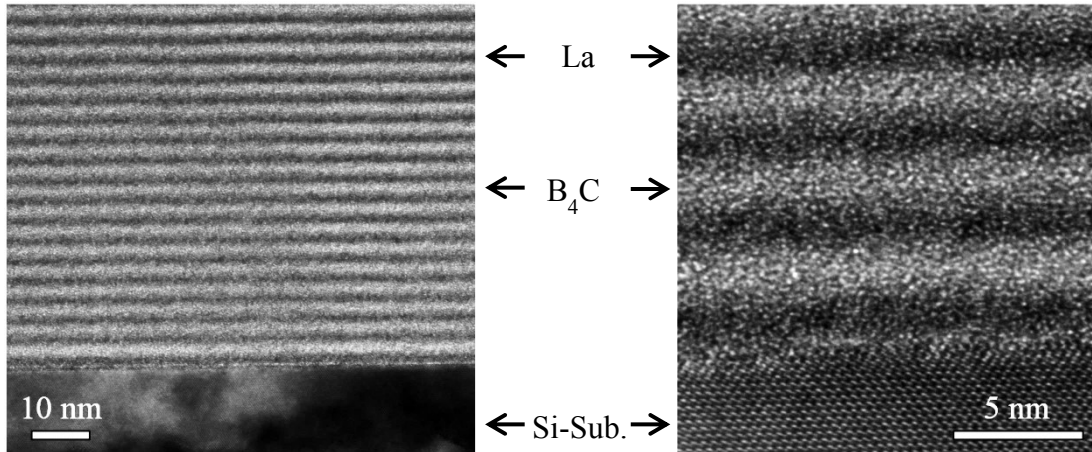


Abbildung 10: TEM-Querschnittsaufnahmen eines La/B₄C-Multilayers ($H = 3,4 \text{ nm}$, $\Gamma = 0,4$).

Dazwischen bilden sich breite, unscharfe Übergangsbereiche aus, auf die später noch im Detail eingegangen wird. Beide Materialien zeigen im TEM eine amorphe Struktur. Dies bestätigt auch die XRD-Messung selbiger Probe, die in Abbildung 11 (schwarze Kurve) dargestellt ist: Neben den Bragg-Peaks des Si-Substrates sind keine weiteren vorhanden.

Wird die Lanthan-Schichtdicke im Multilayer dann sukzessive erhöht (hier von 1 nm auf bis zu 10 nm), so können ab einer Schichtdicke von etwa 2 nm erste Kristallite nachgewiesen werden, die eine mittels Scherrer-Formel abgeschätzte Größe von ca. 1 nm haben. Diese wachsen dann mit steigender Schichtdicke stetig an, was sich in einer verringerten Halbwertsbreite des α -Lanthan (002)-Bragg-Peaks widerspiegelt.

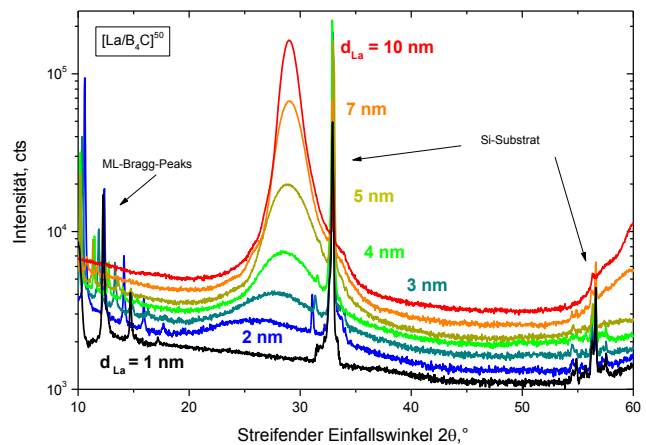


Abbildung 11: XRD-Messungen von La/B₄C-Multilayern mit verschiedenen Lanthan-Dicken ($d_{\text{La}} = 1 \dots 10 \text{ nm}$). Die Dicke der B₄C-Schichten ist dabei stets konstant gehalten worden ($d_{\text{B}_4\text{C}} = 2 \text{ nm}$).

Dies ist vor allem für hochreflektierende Spiegel von Bedeutung, die nicht für nahezu senkrechten Photoneneinfall vorgesehen sind (beispielsweise Polarisatoren für $\text{AOI} = 45^\circ$), da hier größere Perioden- und somit Lanthan-Dicken vonnöten sind. Durch die polykristalline Struktur derer kann es zu stark erhöhten Oberflächenrauigkeiten der Lanthan-Schichten kommen, was die EUV-Reflexion merklich senkt [102].

In den TEM-Bildern (Abbildung 10) ist bereits ersichtlich, dass B₄C- und Lanthan-Schichten keine scharfen Grenzflächen bilden, sondern breite Übergangsbereiche entstehen.

Insbesondere scheint sich im Gegensatz zu bereits viel untersuchten Mo/Si-Schichten keine scharf abgegrenzte, gut von den eigentlichen Schichten trennbare Zwischenschicht (dort: MoSi_2) zu bilden [27,103]. Es kommt hingegen zur Ausprägung diffuser Durchmischungszonen an den Schichtgrenzen, die weit in die Schichten hineinreichen. Diese sollen im Folgenden mittels XRR charakterisiert werden. Es ist allerdings bekannt, dass mittels XRR-Messungen und Simulationen insbesondere für komplexe Systeme mit vielen Freiheitsgraden (wie Multilayern) keine eindeutigen Lösungen gefunden werden können. Somit müssen, um die Verlässlichkeit der Ergebnisse zu erhöhen, möglichst mehrere Charakterisierungsverfahren kombiniert werden. Um einen Anhaltspunkt für die Beschaffenheit der Grenzflächen zu bekommen, sind TEM-Aufnahmen wie in Abbildung 10 analysiert worden. Wenn gleich keine genauen Breiten der Übergangsbereiche zwischen den Lanthan- und B_4C -Schichten angegeben werden können, gibt der Helligkeitsverlauf in Richtung des Schichtwachstums Aufschluss über die Asymmetrie der Grenzflächenbreiten im Multilayer. In Abbildung 12 ist das resultierende Intensitätsprofil des in Abbildung 10 gezeigten La/ B_4C -Multilayers dargestellt.

Die Minima des Profils stellen die Lanthan-Schichten dar, die Maxima die B_4C -Schichten. Es wird deutlich, dass es keine Bereiche konstanter Helligkeit existieren, was darauf schließen lässt, dass es in den Schichten keine Bereiche konstanter Dichte (in Wachstumsrichtung des Multilayers) gibt. Die Rauigkeit der Grenzflächen zusammen mit der diffusen Durchmischung der verschiedenen E-

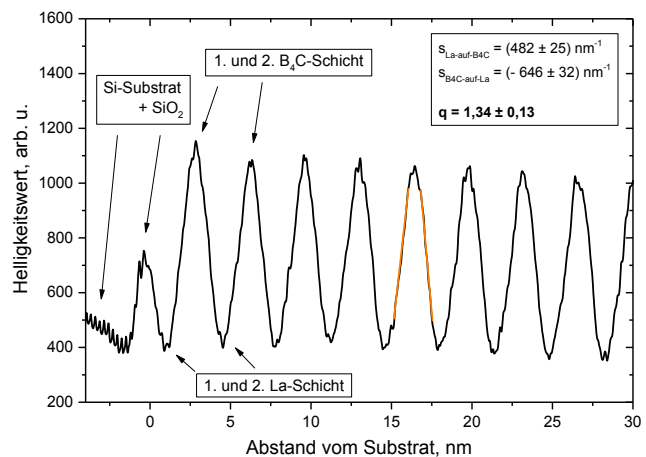


Abbildung 12: Aus der TEM-Aufnahme (Abbildung 10) erstelltes Helligkeitsprofil in Wachstumsrichtung des La/ B_4C -Multilayers.

lemente (La, B, C) scheint aufgrund der extrem kleinen Schichtdicken die komplette Periodendicke zu durchziehen. Gut zu sehen ist, dass sich die Grenzflächenbereiche jeweils durch einen linearen Fit beschreiben lassen, was exemplarisch durch die orange eingezeichneten Linien dargestellt wird. Die Ermittlung der jeweiligen Anstiege der ansteigenden (B_4C -auf-La) und abfallenden Flanken (La-auf- B_4C) sowie des sich daraus ergebenden Quotienten erfolgte mittels der in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Vorgehensweise. Es ergibt sich: $q_{\text{La/B}_4\text{C}} = 1,34 \pm 0,13$. Die B_4C -auf-La-Grenzfläche ist demnach breiter als die La-auf- B_4C -

Grenzfläche. Der Quotient wurde für anschließende XRR-Simulationen genutzt, um die Anzahl möglicher Lösungen zu verringern und die Zuverlässigkeit der Ergebnisse zu erhöhen.

Abbildung 13 zeigt die XRR-Messung eines La/B₄C-Multilayers mit 30 Perioden ($H = 3,5$ nm, $\Gamma = 0,4$). Ebenfalls sind drei verschiedene Simulationen mit verschiedenen Strukturmodellen des La/B₄C-Multilayers dargestellt. Tabelle 3 fasst die Ergebnisse der verschiedenen Fits zusammen.

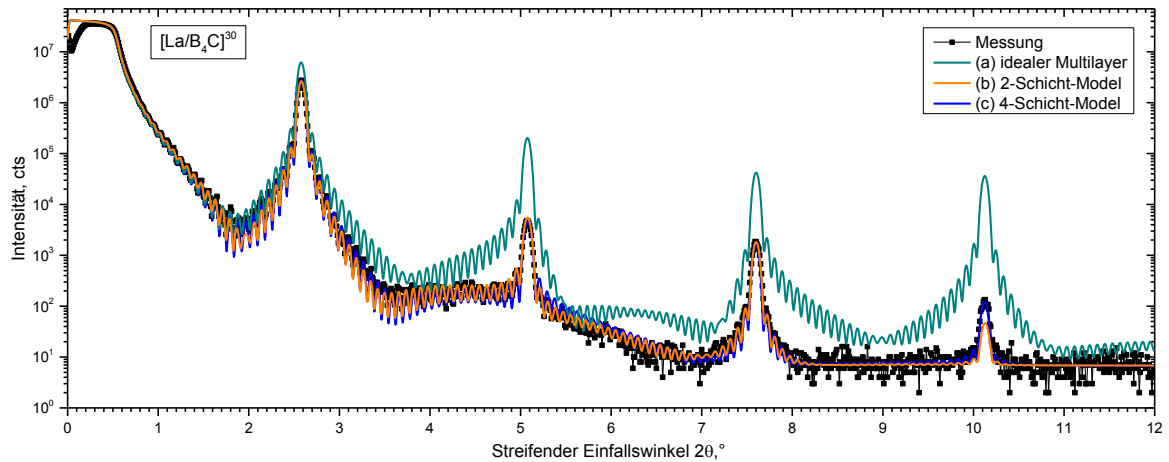


Abbildung 13: XRR-Messung eines La/B₄C-Multilayers ($N = 30$, $\Gamma = 0,4$) sowie Fits verschiedener Modelle.

Tabelle 3: Ergebnisse der XRR-Fits des La/B₄C-Multilayers aus obiger Abbildung 13.

Model		Schicht	d [nm] ($\pm 0,1$ nm)	σ [nm] ($\pm 0,05$ nm)	ρ [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$] ($\pm 0,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)	χ^2 [10^{-2}]
(a)	2 Schichten, ideal	B ₄ C	2,0	0	2,51	61
		La	1,5	0	6,15	
(b)	2 Schichten, d, σ & ρ angepasst	B ₄ C	1,9	0,31	2,6	2,7
		La	1,6	0,49	5,5	
(c)	4 Schichten, d, σ angepasst	LaB ₆	0,4	0,41	4,73	2,6
		B ₄ C	1,5	0,24	2,51	
		LaB ₆	0,6	0,33	4,73	
		La	1,0	0,75	6,15	

Der Vergleich der Messung mit der Simulation des „idealen“ Multilayers (Sim. (a)) – d.h. mit perfekt glatten Grenzflächen ($\sigma = 0$ nm) und Bulk-Dichten – zeigt die deutlich geringere Reflektivität der gemessenen Bragg-Peaks. Um deren Intensität anzupassen, d. h. die Reflektivität durch zusätzliche Streuung oder geringeren optischen Kontrast der Schichten zu verringern, können die Rauigkeiten der Schichten erhöht sowie zusätzlich die Dichten der Schichten angepasst werden (Sim. (b)). Mit diesem 2-Schichten-Modell kann bereits eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messkurve und Simulation erzielt werden ($\chi^2 = 2,7 \cdot 10^{-2}$).

²). Eine Anpassung der Dichten scheint notwendig zu sein, da mit Bulk-Dichten kein hinreichend mit der Messung übereinstimmender Fit erreicht werden kann. Die Lanthan-Schichten zeigen eine verringerte Dichte von $\rho = (5,5 \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$, was $(89 \pm 2) \%$ der Bulkdichte ($6,15 \text{ g/cm}^3$ [97]) entspricht. Andererseits liegt die mittels XRR simulierte Borkarbidichte ($\rho = (2,6 \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$) nahe an der des Bulkmaterials ($\rho = 2,51 \text{ g/cm}^3$ [98]).

Signifikante Abweichungen zwischen Messung und Fit (b) in Abbildung 13 treten lediglich bei der Intensität des 4. Bragg-Peaks auf, der hier mit etwas zu geringer Intensität simuliert wird. Es ist möglich, dies noch durch die Einführung eines komplexen 4-Schicht-Models zu korrigieren, bei dem zwischen die Lanthan- und B_4C -Schichten noch jeweils eine diffuse LaB_6 -Schicht hinzugefügt wird (Sim. (c)). In [26,55,104] wird ebenfalls davon berichtet, dass LaB_6 an den Grenzflächen in La/ B_4C -Multilayern entsteht, was hier wiederum bestätigt wird.

Beide Simulationen ((b) und (c)) liefern den gleichen Dichteverlauf – die Unterschiede sind vernachlässigbar klein. Im Folgenden wird daher Model (b) verwendet werden, da hier aufgrund der geringeren Anzahl freier Parameter bessere Vergleiche verschiedener Proben möglich sind. Die in der Simulation (b) ermittelten Rauigkeiten für die La-auf- B_4C - und die B_4C -auf-La-Grenzflächen zeigen, dass Grenzflächen, bei denen B_4C auf Lanthan wächst, breiter sind als die, bei denen Lanthan auf B_4C aufwächst. Es ergibt sich ein Verhältnis der Grenzflächenrauigkeiten von $\sigma_{\text{B}_4\text{C-auf-La}}/\sigma_{\text{La-auf-B}_4\text{C}} = 1,44 \pm 0,36$, das dem aus TEM-Messungen gewonnenen Quotienten nahe ist. Somit ergeben sich aus den Fits der XRR-Simulationen zwei signifikante Abweichungen der realen Struktur der Multilayer vom idealen Bild: Die Schichten weisen einerseits veränderte Dichten auf und zeigen zudem breite, asymmetrische Grenzflächen. Diese Unterschiede sollen im Folgenden genauer diskutiert werden.

In [104] wurde die Dichte dünner Lanthan-Schichten, die von B_4C umgeben sind, bereits genauer untersucht, wobei auch dort eine verringerte Dichte von $4,9 \dots 5,5 \text{ g/cm}^3$ nachgewiesen werden konnte. Dies ist laut [16] vermutlich auf Bor- und Kohlenstoffdiffusion in die Lanthan-Schichten zurückzuführen, was auch für die hier untersuchten Schichten naheliegender ist. Mittels eines XPS-Detailspektrums des La- $3d_{5/2}$ -Orbitals kann zwischen metallischem und anderweitig gebundenem Lanthan wie Lanthanboriden, -carbiden oder -nitriden unterschieden werden. Allerdings beeinflussen all diese Verbindungen die Bindungsenergie des spektroskopierten Orbitals nahezu gleichermaßen, sodass nicht zwischen diesen differenziert werden kann. Das Spektrum des La- $3d_{5/2}$ -Orbitals setzt sich in der hier genutzten Simulation aus drei Anteilen zusammen: Metallisch gebundenes Lanthan (also hier La-La-

Bindungen) weist eine Bindungsenergie von $E_{\text{Bind.}} = 836 \text{ eV}$ [83] auf und wird im Folgenden mit „La1“ bezeichnet. Bei Nitriden [21], Carbiden und Boriden [105] ist ein typisches Duplett messbar, wobei die Bindungsenergien etwa 833 eV und 838 eV betragen („La2“). Auch Oxide und Hydroxide können zu diesem Bindungstyp beitragen, was eine spätere Analyse erschwert. Ein weiterer Beitrag („La3“) entsteht durch an Wasserstoff gebundenes Lanthan (meist LaH_3), dessen Bindungsenergie des $3d_{5/2}$ -Orbitals bei Werten um 839 eV [83] liegt.

In Abbildung 14 ist das Detailspektrum des untersuchten Orbitals für einen $\text{La/B}_4\text{C}$ -Multilayer (rechts) sowie zum Vergleich die Messung an einer etwa 30 nm dicken Lanthan-Einzelschicht aus Kapitel 4.1 (links) gezeigt.

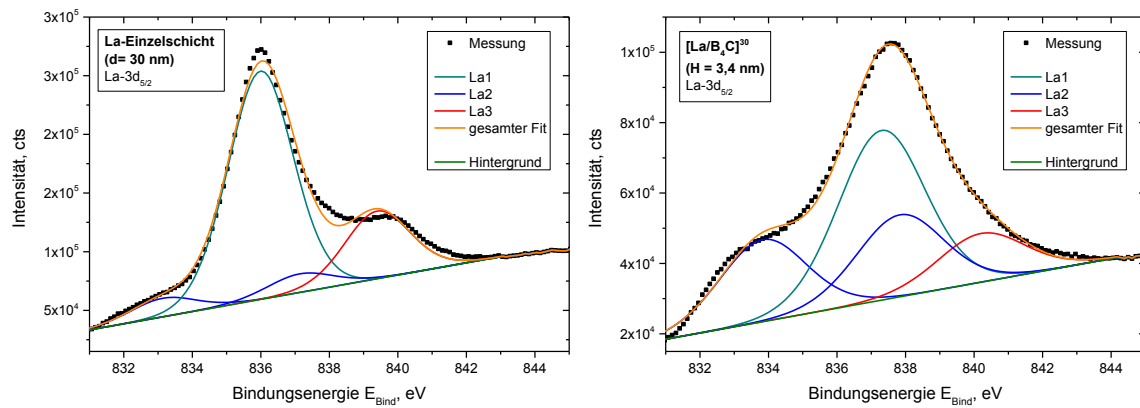


Abbildung 14: XPS-Detailspektrum des $\text{La-}3d_{5/2}$ -Orbitals einer Lanthan-Einzelschicht ($d \approx 30 \text{ nm}$, links) und eines $\text{La/B}_4\text{C}$ -Multilayers ($H = 3,4 \text{ nm}$, rechts).

Beim Vergleich beider Spektren fällt deren unterschiedliche Form auf, die sich auch in den gefitteten Anteilen der jeweiligen Bindungszustände niederschlägt. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 4 gezeigt:

Tabelle 4: XPS-Ergebnisse der La-Bindungsanalyse am $\text{La}3d_{5/2}$ -Orbital.

Bindungsanteil [at%]	La1 (La-La)	La2 (z.B. La-B)	La3 (La-H)
Lanthan-Einzelschicht	73	6	21
$\text{La/B}_4\text{C}$ -Multilayer	57	27	16

Obwohl vor jeder Messung eine Reinigung der Probenoberfläche durch Ar-Sputtern durchgeführt worden ist, bilden sich schon während der Messung wieder Kontaminationen der Lanthan-Schicht durch Sauerstoff und Wasser, die als Restgas unvermeidlich in der Anlage vorhanden sind. Diese führen vermutlich zur Ausbildung des La3-Beitrages und sollten

daher für weitere Auswertungen vernachlässigt werden. Entscheidend ist der Vergleich zwischen La1 und La2: Zu sehen ist, dass der La2-Anteil im Multilayer deutlich größer ist als in der reinen Lanthan-Schicht. In letzterer ist dieser mit 6 at%, die vermutlich ebenfalls auf Nachoxidation zurückzuführen sind, vernachlässigbar klein. Dies zeigt, dass ein erheblicher Teil (27 at%) des im Multilayer befindlichen Lanthans nicht rein metallisch gebunden, sondern an Bor oder Kohlenstoff gebunden vorliegt. Dies führt dann zu der mittels XRR simulierten, reduzierten Dichte dieser Schichten, da die von LaB_6 und LaC_2 mit $4,73 \text{ g/cm}^3$ [98] und $5,3 \text{ g/cm}^3$ [98] unter der reinen Lanthans ($6,15 \text{ g/cm}^3$ [97]) liegen.

Dass die mittels XRR-Simulationen bestimmte Borkarbidichte mit $\rho = (2,6 \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$ nur geringfügig über der des Bulkmaterials ($\rho = 2,51 \text{ g/cm}^3$ [98]) liegt, lässt darauf schließen, dass es andererseits wenig Lanthan-Diffusion in die Bor-Schichten gibt. Dies wurde ebenfalls bereits für La/B-Multilayer in [16] beobachtet. Mittels XPS-Messungen gelang es hier allerdings nicht, eine Unterscheidung zwischen karbidisch gebundenem Bor in B_4C und Lanthanborid vorzunehmen, da der entscheidende Bor-1s-Peak im XPS-Spektrum nicht sensitiv genug ist, um dies zu differenzieren. Selbst reine LaB_6 -Schichten zeigen keine auswertbare Differenz zu Bor-Schichten [21], sodass hier keine genauere Aussage bezüglich der Lanthan-Kontamination in den Bor-Schichten des Multilayers getroffen werden kann.

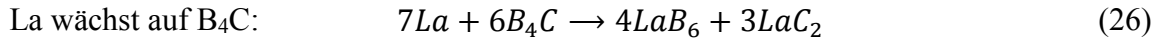
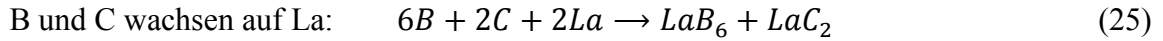
Ein weiteres Merkmal der La/ B_4C -Multilayer stellt die asymmetrische Verbreiterung der Grenzflächen dar. Zu dieser tragen verschiedene Mechanismen bei: Bereits bei den Einzelschichten (vgl. Tabelle 2) war zu sehen, dass B_4C deutlich glattere Oberflächen bildet als das metallische Lanthan. Während die raue Lanthan-Oberfläche für Schichten mit $d > 2 \text{ nm}$ mit deren polykristallinen Charakter begründet werden kann, spielt bei dünneren, amorphen Schichten das Aufwuchsverhalten eine entscheidende Rolle. Makhotkin et al. fanden ebenfalls, dass die B-auf-La-Grenzfläche breiter ist als die La-auf-B-Grenzfläche, was mit dem Inselwachstum von dünnen Lanthan-Schichten begründet werden kann [15]. Es ist typisch für Metalle, nichtmetallische Oberflächen (wie die von B_4C) nicht optimal zu benetzen, sondern inselartig zu wachsen [106]. Bei der Koaleszenz der Inseln nach einigen Atomlagen entstehen keine glatten Oberflächen. Ein anschließendes Aufwachsen der darauffolgenden B_4C -Schicht auf die raue Lanthan-Oberfläche führt dann zu einer breiten Grenzfläche.

Einen weiteren wichtigen Aspekt stellen chemische Prozesse an den Grenzflächen dar. Tabelle 5 zeigt Bildungsenthalpien ΔH_f^0 verschiedener Elemente und chemischer Verbindungen, die sich an den Grenzflächen bilden können:

Tabelle 5: Bildungsenthalpien verschiedener La-, B- und C-Verbindungen.

Material	La	B	C	LaB ₆	LaC ₂	B ₄ C
$\Delta H_f^0 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	0	0	0	-130 [107]	-80 [54]	-72 [108]

Folgende chemische Reaktionen können an den verschiedenen Grenzflächen auftreten [56]:



Entscheidend ist, dass Reaktionsgleichung (26) zunächst die Zersetzung von bereits gebildetem B₄C voraussetzt, damit die Reaktionsprodukte gebildet werden können, während in (25) ungebundene Bor- und Kohlenstoffatome auf die Lanthan-Oberfläche treffen. Dies senkt die Reaktionsenthalpie der zweiten Reaktion deutlich ab, was eine schmalere Grenzfläche zur Folge hat. Drozdov et. al [56] gaben hierfür an, dass die durch (25) erreichte Breite der B₄C-auf-La-Grenzfläche 1,5 nm betragen kann, wohingegen nach (26) nur 0,5 nm beim Wachstum von Lanthan auf B₄C entstehen können.

Aus Tabelle 5 wird ersichtlich, dass die Bildung von LaB₆ an den Grenzflächen den energetisch günstigsten Zustand darstellt. Zusätzlich könnte ebenfalls LaC₂ entstehen, was allerdings mittels nicht XRR-Fits herausgefunden werden kann. Auch konnten XPS-Messungen nicht zwischen Lanthanboriden und -carbiden unterscheiden, da die chemische Bindung Lanthans an die beiden Elemente die Bindungsenergie des untersuchten 3d_{5/2}-Orbitals gleichermaßen ändert. Im Hinblick auf die Bildungsenthalpien (Tabelle 5) ist das Entstehen von La-B-Verbindungen allerdings deutlich naheliegender als die Bildung von Carbiden.

Weiterhin spielen auch die Energien der schichtbildenden Lanthan-, Bor- bzw. Kohlenstoffatome eine entscheidende Rolle beim Wachstum der Multilayer und der Ausbildung der Grenzflächen. Einerseits sind hier ausreichend hohe Energien wünschenswert, da somit eine laterale Beweglichkeit der Adatome beim Aufwachsen gewährleistet wird, wodurch diese energetisch günstige Plätze erreichen und glatte Schichten bilden können [109]. Gleichzeitig kommt es beim Auftreffen der Adatome aber auch zum Eindringen in die zu wachsende Schicht, wobei die Eindringtiefe energieabhängig ist. Dies ist besonders an Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien kritisch, da es somit zu einer ballistischen Implantation der Adatome in die darunterliegende Schicht kommt, was breite Grenzflächen zur Folge hat. Mittels eines einfachen Modells klassischer, elastischer Stöße zwischen Argon- und Lanthan- oder Boratomen kann die Energie der Adatome beim Auftreffen auf das Substrat bzw.

die aufwachsende Schicht abgeschätzt werden. Es zeigt sich, dass Bor- (bzw. Kohlenstoffatome) im Vergleich zu Lanthanatomen eine etwa dreimal so hohe kinetische Energie aufweisen. Dies erklärt die mittels XRR und TEM gefundene Asymmetrie der Interfaces: Auf Lanthan-Schichten auftreffende, energiereiche Bor- und Kohlenstoffatome dringen weiter in die darunter liegende Schicht ein als auf B_4C auftreffende, energieärmere Lanthanatome, was zu einer vergleichsweise breiten B_4C -auf-La-Grenzfläche führt.

Für hochreflektierende Multilayer bei 6,7 nm werden allerdings nicht nur 30, sondern 250 Perioden benötigt. Ausgehend von den XRR-Ergebnissen für Proben mit 30 Perioden konnten auch diese Multilayer mittels XRR vermessen und gefittet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 und Tabelle 6 dargestellt:

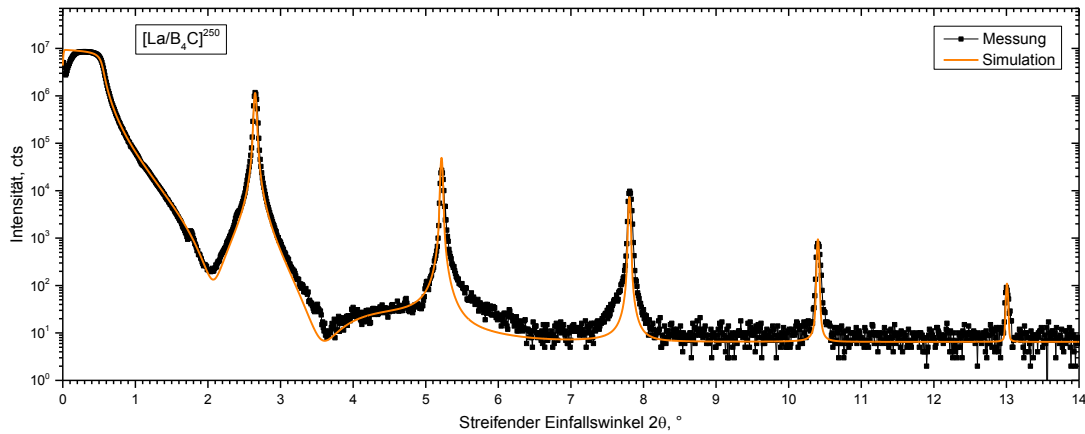


Abbildung 15: XRR-Messung und dazugehöriger Fit eines La/B_4C -Multilayers ($N = 250$, $H = 3,4$ nm).

Tabelle 6: Ergebnisse des XRR-Fits des La/B_4C -Multilayers mit 250 Perioden.

System	Schicht	d [nm] ($\pm 0,1$ nm)	σ [nm] ($\pm 0,05$ nm)	ρ [g/cm^3] ($\pm 0,1$ g/cm^3)	χ^2 [10^{-2}]
La/B_4C	B_4C	1,9	0,35	2,6	8,8
	La	1,5	0,71	5,5	

Verglichen mit dem Multilayer mit lediglich 30 Perioden zeigt sich, dass die B₄C-auf-La-Grenzfläche hier deutlich breiter ist (Anstieg von $\sigma_{\text{B}_4\text{C-auf-La}}$ von 0,42 nm auf 0,71 nm). Die La-auf-B₄C-Grenzfläche hat sich hingegen kaum verändert (Anstieg von $\sigma_{\text{La-auf-B}_4\text{C}}$ von 0,31 nm auf 0,35 nm). Die bereits bei wenigen Perioden vorliegende Asymmetrie nimmt also mit zunehmender Schichtanzahl zu.

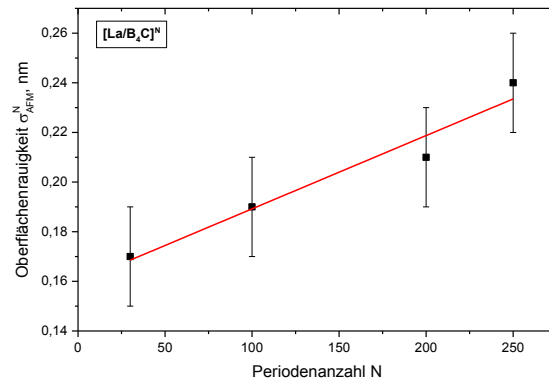
Gleichwohl kommt es zu einem Anstieg der Oberflächenrauigkeit, wenn die Anzahl der Schichten erhöht wird. Insbesondere bei Multilayern wie den hier untersuchten, die aus Schichten mit sehr geringen Dicken aufgebaut sind, spiegelt der RMS-Wert der Oberfläche die Rauigkeit der Grenzflächen im Multilayer nahezu wieder. Die mittels AFM gemessene RMS-Rauigkeit der jeweils abschließenden B₄C-Schicht nach N Perioden (σ_{AFM}^N) zeigt folgendes Verhalten:

$$\sigma_{AFM}^{30} = (0,17 \pm 0,02) \text{ nm}$$

$$\sigma_{AFM}^{100} = (0,19 \pm 0,02) \text{ nm}$$

$$\sigma_{AFM}^{200} = (0,21 \pm 0,02) \text{ nm}$$

$$\sigma_{AFM}^{250} = (0,24 \pm 0,02) \text{ nm}$$



zum Vgl.: $\sigma_{AFM}^{Si-Sub.} = (0,14 \pm 0,02) \text{ nm}$ Abbildung 16: Erhöhung der Oberflächenrauigkeit für La/B₄C-Multilayer verschiedener Periodenzahl.

Es ist zu sehen, dass es mit zunehmender Anzahl der Perioden lediglich zu einem schwachen Anwachsen der Oberflächenrauigkeit kommt. Dieses beträgt mit $(0,30 \pm 0,05) \text{ pm/Periode}$ nur etwa ein Tausendstel der RMS-Rauigkeit. Die Multilayer weisen also trotz des rauen Lanthan-Wachstums nur geringfügig erhöhte Rauigkeiten im Vergleich zum Si-Substrat auf.

Beide Effekte – die Zunahme der Asymmetrie der Grenzflächen sowie der leichte Anstieg der Oberflächenrauigkeit bei zunehmender Periodenzahl – können durch die Energie der Adatome und dem damit verbundenen Schichtwachstum erklärt werden: Während die Lanthan-Schichten ein aufrauendes Wachstum zeigen, weisen die B₄C-Schichten aufgrund der höheren kinetischen Energie der Bor- und Kohlenstoff-Adatome glättende Eigenschaften auf. Diese können die Rauigkeit der Lanthan-Schichten nicht gänzlich ausgleichen, sorgen aber für ein deutlich geringeres Anwachsen der Oberflächenrauigkeit der Multilayer, als dies beispielsweise für Mo/Si vorherrscht [45]. Daher bleibt auch die Breite der La-auf-B₄C-Grenzflächen nahezu konstant, wohingegen sich die B₄C-auf-La-Grenzfläche deutlich

verbreitert, wenn die Anzahl der Perioden zunimmt. Trotz einer Optimierung der Beschichtungsparameter in den Voruntersuchungen konnten diese Effekte nicht gänzlich minimiert werden.

4.3 Struktur von LaN/B₄C-Multilayern

Analog zu La/B₄C-Multilayern soll auch die Struktur von LaN/B₄C-Multilayern untersucht werden. Zunächst sind Multilayer mit variierender LaN- und konstanter B₄C-Dicke mittels XRD charakterisiert worden. Die LaN-Schichtdicke wurde wieder von 1 nm auf 10 nm erhöht, um mit Abbildung 11 vergleichbar zu sein. Abbildung 17 zeigt die aufgenommenen XRD-Spektren. Die aus der Halbwertsbreite der Peaks mittels Scherrer-Formel bestimmten Kristallitgrößen sind in Abbildung 18 vergleichend mit denen von La/B₄C-Multilayern dargestellt.

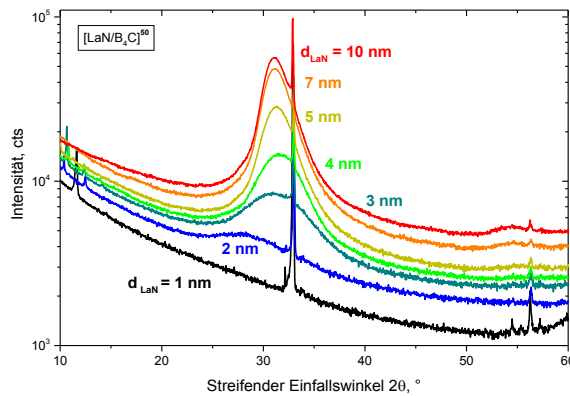


Abbildung 17: XRD-Spektren von LaN/B₄C-Multilayern mit verschiedenen Lanthan-Dicken ($d_{\text{LaN}} = 1 \dots 10$ nm). Die Dicke der B₄C-Schichten ist stets konstant gehalten worden ($d_{\text{B}_4\text{C}} = 2$ nm).

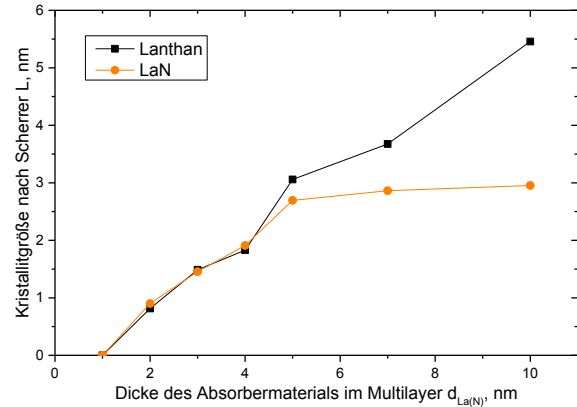


Abbildung 18: Größe der Lanthan- bzw. LaN-Kristallite in La/B₄C- bzw. LaN/B₄C-Multilayern mit variierender Absorberdicke.

Laut der XRD-Untersuchung sind die LaN-Schichten für $d_{\text{LaN}} < 2$ nm röntgenamorph. Ab $d_{\text{LaN}} \geq 2$ nm ist eine polykristalline Struktur zu erkennen. Mit zunehmender LaN-Schichtdicke steigt die Kristallitgröße zunächst auf 3 nm an, nimmt dann aber – im Gegensatz zu Lanthan-Schichten – nicht mehr weiter zu. Auch bei deutlich dickeren Einzelschichten (Abbildung 9) sind keine größeren Körner gefunden worden. Das Einbringen von Stickstoff verhindert demnach das Wachstum großer Kristallite.

Hochauflösende TEM-Aufnahmen sind ebenfalls von einem LaN/B₄C-Multilayer ($H = 3,4$ nm, $N = 250$, $\Gamma = 0,4$) angefertigt worden und in Abbildung 19 gezeigt.

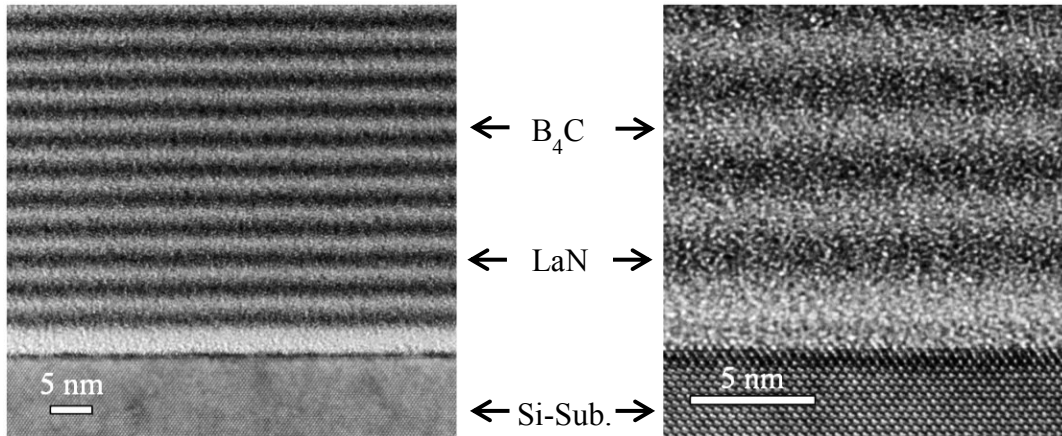


Abbildung 19: TEM-Querschnittsaufnahmen eines LaN/B₄C-Multilayers ($H = 3,4 \text{ nm}$, $N = 250$, $\Gamma = 0,4$).

Die Aufnahmen ähneln stark denen der La/B₄C-Multilayer. Wieder sind breite Übergangsbereiche zwischen den dunklen LaN- und den hellen B₄C-Schichten zu sehen. Auch unter höchster Vergrößerung (rechts) können keine klaren Übergangsbereiche zwischen den Schichten ausgemacht werden. Eine Analyse des Helligkeitsprofils, wie sie in Abbildung 12 für La/B₄C-Multilayer gezeigt ist, ergibt einen Quotienten für die Asymmetrie der Grenzflächenbreiten von $q_{\text{LaN/B}_4\text{C}} = 1,20 \pm 0,10$. Für Fits der dazugehörigen XRR-Messung wurde dieser Quotient wieder als Anhaltspunkt für das Verhältnis der Nevot-Croce-Faktoren der beiden Grenzflächentypen im Multilayer mit 30 Perioden genutzt. Mit den Ergebnissen dieses Systems ließen sich auch Fits für Multilayer mit 250 Perioden realisieren. Die Messdaten und die dazugehörigen Fits für LaN/B₄C-Multilayer mit 30 und 250 Perioden sind in Abbildung 15 gezeigt. Tabelle 7 gibt einen Überblick über die Ergebnisse.

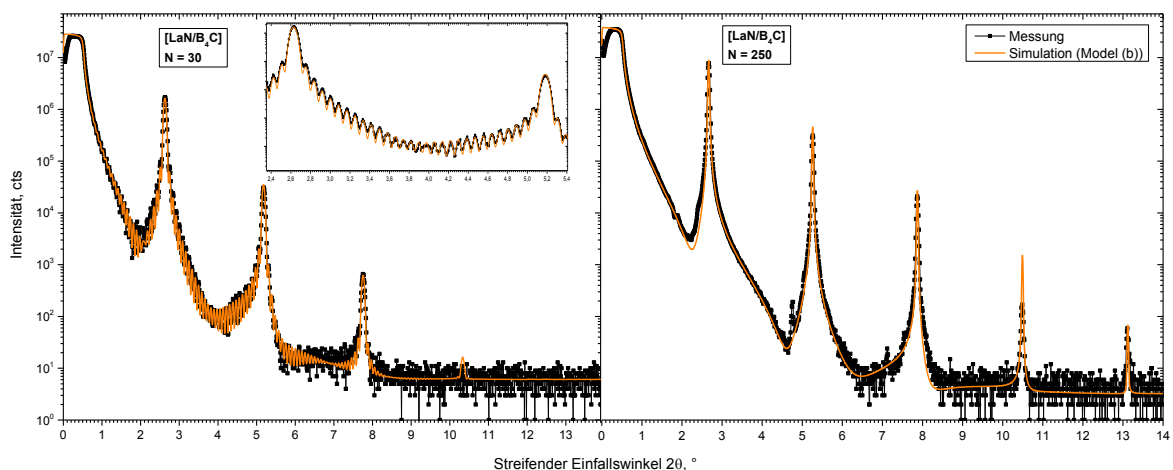


Abbildung 20: XRR-Messung sowie dazugehöriger Fit eines LaN/B₄C-Multilayers mit 30 (links) bzw. 250 Perioden (rechts).

Tabelle 7: Ergebnisse der Fits zur XRR-Messung der LaN/B₄C-Multilayer.

System	N	Schicht	d [nm] (± 0,1 nm)	σ [nm] (± 0,05 nm)	ρ [g/cm ³] (± 0,1 g/cm ³)	χ ² [10 ⁻²]
LaN/B ₄ C	30	B ₄ C	2,0	0,31	2,6	2,6
		LaN	1,4	0,41	6,3	
	250	B ₄ C	2,0	0,32	2,6	9,8
		LaN	1,4	0,65	6,3	

Wieder konnten hinreichende Übereinstimmungen zwischen Simulation und Messung gefunden werden, wie Abbildung 20 zeigt. Die Vergrößerung veranschaulicht, dass für 30 Perioden selbst die Kiessig-Oszillationen zwischen den Peaks korrekt modelliert werden können. Verglichen mit den La/B₄C-Multilayern lassen sich folgende Gemeinsamkeiten und Unterschiede finden:

- Die B₄C-auf-LaN-Grenzfläche ($\sigma_{\text{B}_4\text{C-auf-LaN}} = (0,41 \pm 0,05) \text{ nm}$) ist schmaler als die B₄C-auf-La-Grenzfläche ($\sigma_{\text{B}_4\text{C-auf-La}} = (0,49 \pm 0,05) \text{ nm}$).
- Die B₄C-Schichten weisen in beiden Systemen die gleiche Grenzflächenbreite der La(N)-auf-B₄C-Grenzfläche auf.
- Die Asymmetrie der Grenzflächenbreiten ist somit für LaN/B₄C-Multilayer geringer als für La/B₄C-Multilayer. Dies wurde mittels TEM gefunden und konnte durch XRR bestätigt werden.
- Dichte der 2,0 nm dicken B₄C-Schichten ist in beiden Systemen gleich ($\rho_{\text{B}_4\text{C}} = (2,6 \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$) und nahe der Bulk-Dichte.
- Die 1,4 nm dicken LaN-Schichten erreichen experimentell (93 ± 1) % der Dichte des Bulk-Materials ($\rho_{\text{LaN}} = (6,3 \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$ statt $\rho_{\text{Bulk}} = 6,8 \text{ g/cm}^3$ [98]). Damit liegen die Dichten der LaN-Schichten im Multilayer näher an den idealen Werten als die der Lanthan-Schichten mit $(89 \pm 2) \%$.

Die strukturellen Unterschiede zwischen den LaN/B₄C- und den La/B₄C-Multilayern liegen demnach hauptsächlich in der Lanthan-haltigen Schicht und dem Wachstum B₄Cs auf dieser. Schon für Einzelschichten ($d \approx 25 \text{ nm}$, Tabelle 2) war zu sehen, dass LaN-Schichten glattere Oberflächen als Lanthan-Schichten bilden. Die hohe Oberflächenrauigkeit letzterer ist dort allerdings auf deren polykristallinen Charakter zurückzuführen. Da sowohl Lanthan- als auch LaN-Schichten in den untersuchten Multilayern ($H = 3,4 \text{ nm}$) jedoch amorph

vorliegen, kann dies nicht der Grund für die unterschiedliche Grenzflächenbreite sein. Stattdessen spielt die chemische Passivierung Lanthans durch Stickstoff hier eine entscheidende Rolle.

Während für La/B₄C-Multilayer die Bildung von amorphem LaB₆ an den Grenzflächen dominierte, tritt dieser Prozess im LaN/B₄C-Multilayer verringert auf. Im Gegensatz zur Reaktionsgleichung (25) muss nun beim Wachstum der B₄C-auf-LaN-Grenzfläche das chemisch stabilere LaN erst zersetzt werden, was mit großem Energieaufwand einhergeht. Somit ist die Bildung von Lanthanboriden erschwert. Dies hat zur Folge, dass die B₄C-auf-LaN-Grenzfläche schmaler als die B₄C-auf-La-Grenzfläche ist. Analog erklärt sich auch so die gemessene Dichte der LaN-Schichten. Sie ist mit $(6,3 \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$ geringer als die Bulk-Dichte ($\rho = 6,8 \text{ g/cm}^3$ [98]), aber auch kleiner als die Dichte, die in dicken LaN-Einzelschichten (ebenfalls $(6,8 \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$) gemessen wurde. Trotz der chemischen Passivierung Lanthans können Bor- und Kohlenstoff-Atome dennoch in die LaN-Schicht eindringen und somit deren mittlere Dichte senken, wenngleich der Prozess hier weniger stark ausgeprägt ist als bei Lanthan-Schichten.

Zusätzlich zu den in Tabelle 5 gezeigten chemischen Verbindungen können durch die Zugabe von Stickstoff noch weitere Verbindungen im Multilayer entstehen. Neben LaN ($\Delta H_f^0 = -303 \text{ kJ/mol}$ [55]) ist insbesondere die Bildung Bornitrids (BN, $\Delta H_f^0 = -241 \text{ kJ/mol}$ [107]) wahrscheinlich. Die Bildung von anorganischen C-N-Verbindungen erfordert enorm hohe Drücke und Temperaturen [110,111] und wird daher hier nicht erwartet. Die Entstehung organischer C_NH_yO_z-Verbindungen oder beispielsweise Cyaniden wird dagegen aufgrund der positiven Bildungsenthalpie (CN, $\Delta H_f^0 = 456 \text{ kJ/mol}$ [112]) und aufgrund des Fehlens von Wasser- und Sauerstoff im Beschichtungsprozess ausgeschlossen werden.

Inwieweit BN an den Grenzflächen entsteht, kann mittels XRR nicht nachgewiesen werden. Hierfür werden erneut XPS-Messungen herangezogen. Aus Übersichtsspektren kann auf die Elementverteilung im LaN/B₄C-Multilayer geschlossen werden. Diese ist – zusätzlich zur Elementverteilung in einer LaN- und B₄C-Einzelschicht – in Tabelle 8 gezeigt. Der Sauerstoffanteil ist in allen drei Proben auf die Nachoxidation während der Messung zurückzuführen und kann vernachlässigt werden.

Tabelle 8: Elementverteilung im LaN/B₄C-Multilayer, die mittels XPS-Übersichtsspektrum bestimmt worden ist. Ebenfalls sind Ergebnisse der Bindungsanalyse des B-1s-Detailsspektrums gezeigt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Messungen an den entsprechenden Einzelschichten dargestellt. Der relative Fehler der Elementanteile beträgt 10 %.

Elementanteil [at%]	B	C	La	N	O	C:B	N:La	B1 (B, B ₄ C)	B2 (B-N)	B3 (B ₂ O ₃)
LaN/B ₄ C-Multilayer	57	12	13	15	3	0,21 ± 0,04	1,15 ± 0,23	74	23	3
B ₄ C-Einzelschicht	80	18	-	-	2	0,23 ± 0,05	-	91	7	2
LaN-Einzelschicht	-	-	54	39	7	-	0,72 ± 0,14	-	-	-

Im Vergleich zu den Einzelschichten fällt auf, dass im Multilayer ein verändertes N:La-Verhältnis vorliegt, wohingegen das C:B-Verhältnis in beiden Proben gleich ist. Während in der LaN-Einzelschicht unterstöchiometrisches LaN ($N:La = 0,72 \pm 0,14$) vorliegt, wird im Multilayer ein signifikant höherer Stickstoffanteil ($N:La = 1,15 \pm 0,23$) nachgewiesen. Vorausgesetzt, dass LaN-Schichten im LaN/B₄C-Multilayer das gleiche Wachstum wie bei der Einzelschicht zeigen, so muss der im Multilayer zusätzlich vorhandene Stickstoff in den Grenzflächen und B₄C-Schichten vorzufinden sein. Dies zeigt sich auch im B-1s-Detailsspektrum: Dieses lässt sich in drei Anteile differenzieren. Während „B1“ für Boride oder Bor in B₄C steht ($E_{\text{Bind.}} = 187 \text{ eV}$ [83]), repräsentiert „B2“ Bindungen höherer Bindungsstärke wie beispielsweise der von BN ($E_{\text{Bind.}} = 190 \text{ eV}$ [83]). Diese Bindungsenergie liegt aber auch nahe der von Bor-Suboxiden [21]. Diese tragen hier möglicherweise ebenfalls bei, was erklären kann, warum dieser Bindungstyp auch bei der stickstofffreien B₄C-Einzelschicht vorkommt. Die Bindungsenergie der 1s-Elektronen von vollständig oxidiertem Bor (B₂O₃) liegt bei 192 eV [83] und wird durch den B3-Bindungstyp repräsentiert. Der Vergleich des LaN/B₄C-Multilayers mit der B₄C-Einzelschicht zeigt einen deutlichen Unterschied im B1- und B2-Anteil. Letzterer ist im Falle des Multilayers mit 23 at% signifikant gegenüber dem der Einzelschicht (7 at%) erhöht, was die Bindung Bors an Stickstoff – also die Bildung Bornitrids – widerspiegelt.

An welcher Grenzfläche im Multilayer mehr BN vorliegt, ist mittels der hier durchgeführten XPS-Messungen aufgrund der zu hohen Eindringtiefe des Messsignals, die mehr als zwei Periodendicken beträgt, nicht genau herauszufinden. Anzunehmen ist, dass mehr Stickstoff

in der LaN-auf-B₄C-Grenzfläche vorkommt. Dies kann wie folgt begründet werden: Verschiedene Szenarien kommen zur BN-Bildung in Betracht: Aufgrund von Interdiffusion und ballistischer Durchmischung während des Abscheideprozesses der verschiedenen Elemente ineinander kann sich der Stickstoff der LaN-Schichten mit dem Bor aus den B₄C-Schichten zu BN verbinden. Wenngleich dieser Effekt die gemessenen B-N-Bindungen begründen kann, so ist er doch nicht in der Lage, das mittels XPS signifikant erhöhte N:La-Verhältnis im Multilayer verglichen mit der LaN-Einzelschicht zu erklären. Dieses kann nicht durch eine Umverteilung der Elemente begründet werden, sondern zeigt die zusätzliche Inkorporation Stickstoffs während der Multilayerbeschichtung: Während der Abscheidung der LaN-Schichten im Multilayer kann es zu einer Reaktion des Stickstoffs im Plasma, der nicht an Lanthan gebunden ist, mit den bereits gebildeten B₄C-Schichten kommen. Somit wird in die B₄C-Schichten zusätzlicher Stickstoff eingebaut, der sich mit Bor zu BN verbindet. Dies hat den erhöhten Stickstoff-Anteil im Multilayer zur Folge.

Abschließend sind für LaN/B₄C-Multilayer ebenfalls AFM-Messungen der Oberflächenmorphologie angefertigt worden. Hierbei sind jeweils Schichten mit 30 und 250 Perioden untersucht worden, die alle an ihrer Oberfläche mit einer B₄C-Schutzschicht abschließen. Abbildung 21 stellt die Aufnahmen mit denen gegenüber, die bereits für La/B₄C-Multilayer angefertigt worden sind (Abbildung 16).

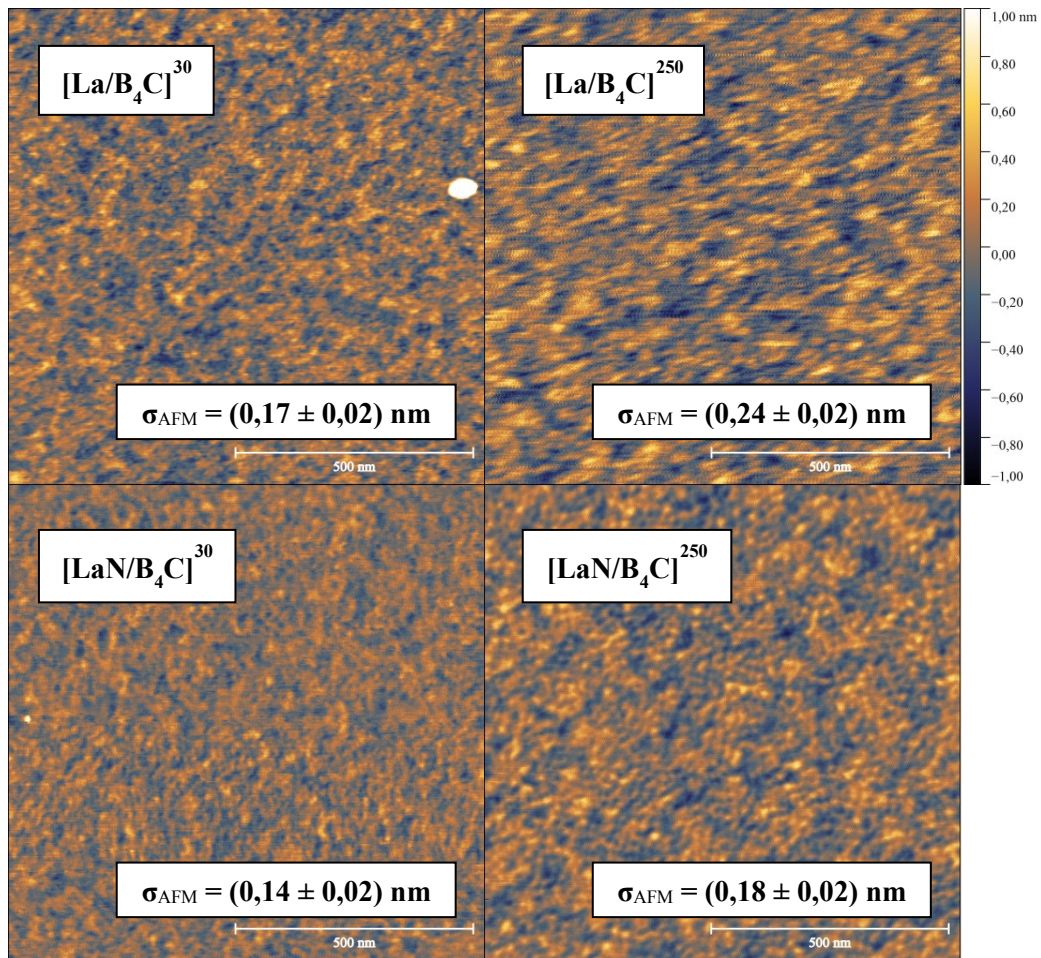


Abbildung 21: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von La/B₄C- und LaN/B₄C-Multilayern mit 30 bzw. 250 Perioden.

Beim Vergleich der Bilder fällt Folgendes auf: Beide La/B₄C-Multilayer weisen eine höhere Oberflächenrauigkeit als die jeweiligen LaN/B₄C-Multilayer mit gleicher Perioden-anzahl auf. Dies entspricht der Struktur, die mittels XRR-Simulationen modelliert wurde. Die breiteren Grenzflächen der La/B₄C-Multilayer weisen demnach auch eine höhere Rauigkeit auf, die sich bis zu Oberfläche hin fortsetzt. Ebenfalls wird das Anwachsen der Grenzflächenrauigkeit mit zunehmender Anzahl der Perioden der LaN/B₄C-Multilayer bestätigt: Die RMS-Rauigkeit der Multilayer mit 250 Perioden ist um knapp 30 % höher als die der 30-Perioden-Multilayer.

5. Optische Eigenschaften Bor-basierter Multilayer in der Nähe der Bor-Absorptionskante bei $\lambda = 6,6 \text{ nm}$

5.1 Simulation der optischen Eigenschaften

Zunächst sollen „ideale“ La/B₄C-Multilayer, d.h. mit perfekt glatten Grenzflächen und Bulk-Dichten, simuliert und hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht werden. Neben der Auswahl der Materialien spielen bei hochreflektierenden Multilayern das Design (Γ) und die Anzahl der Perioden (N) eine wichtige Rolle. Abbildung 22 zeigt die berechneten Reflexionskurven von idealen La/B₄C-Multilayern bei $\lambda = 6,75 \text{ nm}$ mit steigender Anzahl von Schichtpaaren; in Abbildung 23 ist entsprechend die periodenzahlabhängige Peakreflektivität (R) und Halbwertsbreite ($\Delta\lambda$) dargestellt:

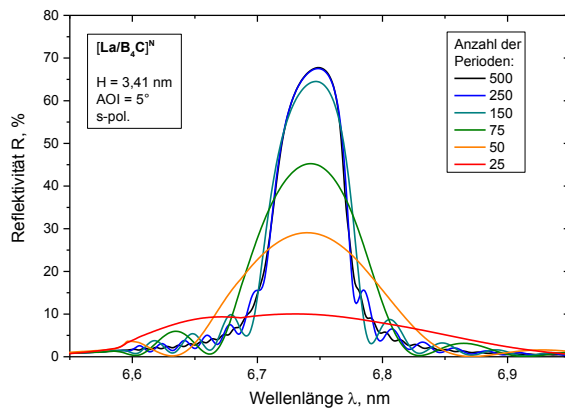


Abbildung 22: Simulierte EUV-Reflexionskurven von La/B₄C-Multilayern verschiedener Periodenzahl

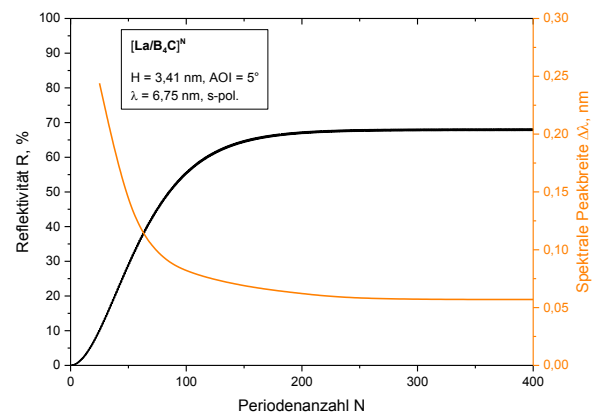


Abbildung 23: Berechnete Peakreflektivität und $\Delta\lambda$ von La/B₄C-Multilayern verschiedener Periodenzahl

Zu sehen ist die Zunahme der Reflektivität mit steigender Periodenzahl, die bei etwa 250 Perioden ihre Sättigung erreicht. Tieferliegende Grenzflächen können aufgrund zu hoher Absorption des Multilayers nicht mehr zur konstruktiven Interferenz beitragen. Die steigende Anzahl beitragender Grenzflächen hat ebenfalls zur Folge, dass die Halbwertsbreite des Peaks bis zu etwa 250 Perioden abnimmt.

Einen weiteren, wichtigen Parameter stellt das Schichtdickenverhältnis (Γ) dar. Dies kann einerseits theoretisch mittels Gleichung (13) optimiert werden, andererseits aber auch durch Simulationen bestimmt werden. Dies ist in Abbildung 24 gezeigt. Zu sehen sind Reflexionskurven idealer La/B₄C-Multilayer mit festem $H = 3,41 \text{ nm}$ und variierendem Schichtdickenverhältnis $0,1 \leq \Gamma \leq 0,7$. Der höchste und spektral breiteste Reflexionspeak kann bei $\Gamma = 0,4$ erreicht werden. Die spektrale Verschiebung des Peaks ist auf eine Änderung der optischen Dicke (trotz konstanter Periodendicke) zurückzuführen.

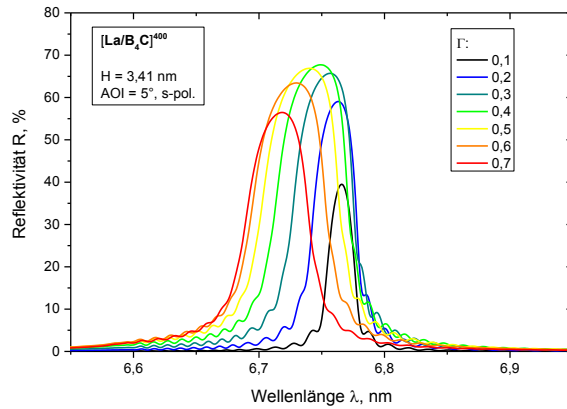


Abbildung 24: Simulierte Reflexionskurven idealer La/B₄C-Multilayer mit $0,1 \leq \Gamma \leq 0,7$

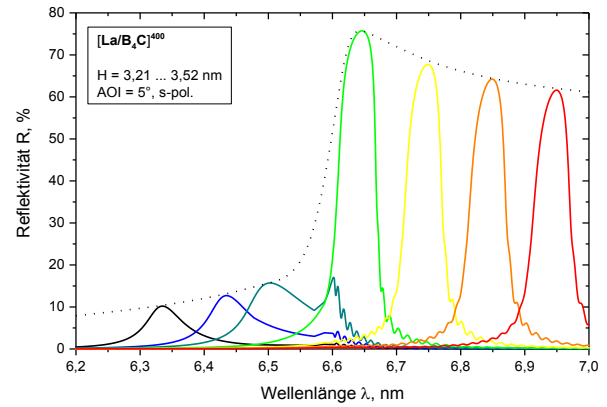


Abbildung 25: Spektrales Verhalten der EUV-Reflektivität von La/B₄C-Multilayern

Ebenfalls wichtig ist das spektrale Verhalten der La/B₄C-Multilayer. Aufgrund der starken Dispersion der optischen Konstanten in der Nähe der Bor-Absorptionskante bei etwa 6,6 nm (siehe Abbildung 1) hängt die Reflektivität und Halbwertsbreite der Reflexionskurven stark von deren spektraler Lage ab. Für festen Einfallswinkel (hier AOI = 5°) wird diese maßgeblich durch die Periodendicke bestimmt, die in Abbildung 25 von 3,21 nm bis 3,52 nm variiert worden ist. Zu sehen ist, dass die höchste Reflektivität nahe der Bor-Absorptionskante erreicht werden kann. Für Wellenlängen kürzer als die der Absorptionskante sinkt die Reflektivität prompt ab, da hier die Absorption Bors drastisch ansteigt. Für größere Wellenlängen als 6,65 nm sind ebenfalls zunehmende Reflexionsverluste zu beobachten. Diese sind hauptsächlich auf einen verringerten optischen Kontrast zwischen Bor und Lanthan zurückzuführen. Anzumerken ist hier, dass die Simulationen auf optischen Konstanten beruhen, die von Henke et al. [32] im Falle von Bor lediglich bei 6,44 nm und 6,76 nm experimentell bestimmt worden sind. Im Bereich der Absorptionskante werden lediglich daraus berechnete Konstanten verwendet. In [15] wurde bereits gezeigt, dass genauer gemessene optische Konstanten von Bor [113,114] keinen derart drastischen Sprung bei der Absorptionskante aufweisen, sondern einen weicheren Übergang zeigen. Ab $\lambda \geq 6,65$ nm stimmen die Daten mit denen der CXRO-Datenbank [33] wieder überein.

Aus den oben diskutierten Punkten ergibt sich, dass die hochreflektierenden La/B₄C-Multilayer folgende Parameter aufweisen sollten: $H = 3,39$ nm, $\Gamma = 0,4$ nm, $N \geq 250$. Somit können theoretisch für nahe senkrechten Lichteinfall ($\text{AOI} \leq 10^\circ$) Reflektivitäten von 75,6 % bei 6,65 nm erreicht werden.

Im Gegensatz zu idealen La/B₄C-Multilayern sollen nun reale Systeme betrachtet werden. Diese unterliegen einer Reihe von Defekten (siehe Kapitel 2.2.3), die zu Reflexionsverlusten

führen. Die wichtigste Einflussgröße stellen nicht perfekte Grenzflächen im Multilayer dar, die durch Rauigkeit und Interdiffusion verbreitert sind. Diese reflexionsmindernden Einflüsse können beispielsweise durch einen Nevot-Croce-Faktor (Grenzflächenbreite σ) modelliert werden, was in Abbildung 26 veranschaulicht ist:

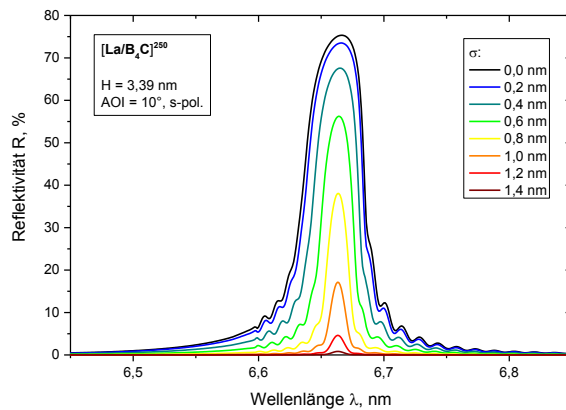


Abbildung 26: Berechnete Reflexionskurven von La/B₄C-Multilayern verschiedener Grenzflächenbreiten σ auf beiden Grenzflächen. Ein Nevot-Croce-Faktor wurde genutzt, um die Reflexionsverluste zu simulieren.

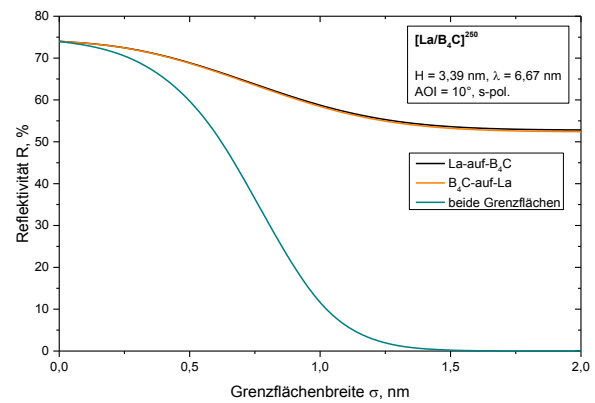


Abbildung 27: Simulierte EUV-Reflexionsverluste von La/B₄C-Multilayern ($H = 3,39$ nm) durch Verbreiterung verschiedener Grenzflächen, während die jeweils andere ideal ($\sigma = 0$ nm) ist (schwarz, orange), und für eine symmetrische Verbreiterung beider Grenzflächen (türkis)

Die dargestellten Reflexionskurven von La/B₄C-Multilayern verdeutlichen die Abnahme der Reflektivität, je breiter die Grenzflächen sind. Die nominelle Abnahme der Peakreflektivität ist in Abbildung 27 dargestellt. Wird nur eine der beiden Grenzflächen verbreitert, so hat dies lediglich moderate Reflexionsverluste zur Folge. Eine symmetrische Verbreiterung beider Grenzflächen ($\sigma_{B_4C\text{-auf-La}} = \sigma_{La\text{-auf-B}_4C}$) führt hingegen zu starken Reflexionsverlusten. Um Reflexionswerte von über 70% für La/B₄C-Multilayer zu erreichen, muss auf beiden Grenzflächen $\sigma < 0,3$ nm erreicht werden. Dies setzt allerdings voraus, dass die Schichten experimentell auch die Bulk-Dichten erreichen, mit denen die Berechnung erfolgte. Für verringerte Lanthan- oder erhöhte B₄C-Dichten sinkt die erreichbare Reflektivität weiter, da der optische Kontrast zwischen den Schichten abnimmt.

Vor allem im Hinblick auf die experimentelle Herstellung der Multilayer stellt die Wahl der Materialien einen wichtigen Punkt für die erreichbare Reflektivität dar, da die sich einstellenden Grenzflächenbreiten stark von den genutzten Materialien abhängen. Wie bereits in Kapitel 4 gezeigt werden konnte, weisen beispielsweise LaN/B₄C-Multilayer schmalere Grenzflächen als La/B₄C-Multilayer auf. Abbildung 28 zeigt die berechneten, idealen EUV-

Reflexionskurven dieser und anderer Multilayer, die alle B_4C als Spacermaterial nutzen und für $\lambda = 6,65$ nm sowie $AOI = 5^\circ$ optimiert wurden:

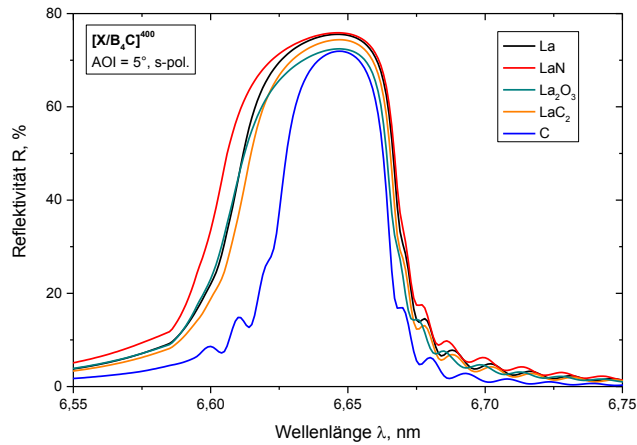


Abbildung 28: Berechnete EUV-Reflexionskurven idealer Bor-basierter Multilayer mit verschiedenen Absorbern

Tabelle 9: Berechnete Peakreflexion und spektrale Breite verschiedener idealer Bor-basierter-Multilayer

System	R @ 6,65 nm	$\Delta\lambda$ [nm]
La/ B_4C	75,6 %	0,060
LaN/ B_4C	75,9 %	0,066
LaC ₂ / B_4C	74,4 %	0,057
La ₂ O ₃ / B_4C	72,4 %	0,058
C/ B_4C	71,9 %	0,040

Es zeigt sich, dass mit verschiedenen Lanthan-Verbindungen (LaN, LaC₂, La₂O₃) anstelle von reinem Lanthan im Multilayer ebenfalls hohe Reflektivitäten berechnet werden können. Da die Brechzahl (Gleichung (2), (5) und (6)) und somit der optische Kontrast von der Masendichte der Materialien abhängt, hat diese auch einen großen Einfluss auf die erreichbare Reflektivität bei $\lambda = 6,65$ nm. Mit LaC₂ ($\rho = 5,3 \text{ g/cm}^3$ [98]) können beispielsweise aufgrund seiner zu reinem Lanthan verringerten Dichte und dem damit schwächeren optischen Kontrast zu B_4C geringfügig kleinere Reflektivitäten erreicht werden. Die erhöhte EUV-Absorption von Sauerstoff in La₂O₃ führt ebenfalls zu Reflexionsverlusten und einer Verringerung der spektralen Breite. Einzig LaN/ B_4C -Multilayer weisen eine nahezu identische Peakreflektivität wie La/ B_4C -Multilayer auf. Zusätzlich führt die erhöhte Dichte zu einer spektralen Verbreiterung der Reflexionskurve, was LaN auch optisch als zu bevorzugendes Absorbermaterial kennzeichnet. Wenngleich mit einem C/ B_4C -Multilayer ebenfalls eine hohe Reflektivität zu erwarten ist, schließt der schmale Reflexionspeak ($\Delta\lambda = 0,04$ nm) dieses System für eine Anwendung in der Lithographie voraussichtlich aus.

5.2 Experimentelle Untersuchung optischer Eigenschaften von La/ B_4C - und LaN/ B_4C -Multilayern bei $\lambda = 6,7$ nm

Die bereits in Kap. 4 charakterisierten La/ B_4C - und LaN/ B_4C -Multilayer sind auf ihre EUV-Reflektivität für nahe senkrechten Strahlungseinfall ($AOI = 10^\circ$) hin untersucht worden. Die an der PTB durchgeführten Messungen sind in Abbildung 29 zusammen mit mittels *IMD*-Software [43] angefertigten Fits von Simulationen an die Messkurven dargestellt.

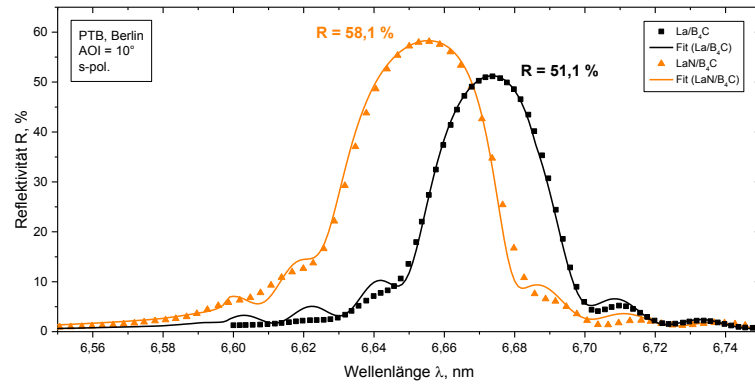


Abbildung 29: EUVR-Messung und dazugehöriger Fit eines La/B₄C- und eines LaN/B₄C-Multilayers mit 250 Perioden

Der La/B₄C-Multilayer mit 250 Perioden erreichte bei 6,67 nm Wellenlänge eine EUV-Reflektivität von $R = 51,1$ % und weist somit einen geringfügig höheren Wert als bisher publizierte Messungen von La/B₄C-Multilayern ($R = 48,9$ % [18]) auf. Eine deutlich höhere Reflektivität von $R = 58,1$ % @ 6,65 nm wurde vom LaN/B₄C-Multilayer erreicht. Die geringe spektrale Verschiebung beider Kurven ist auf leicht unterschiedliche Periodendicken ($\Delta H = 0,01$ nm) zurückzuführen, kann hier aber hinsichtlich der erreichten Peakreflektivität vernachlässigt werden. Bisher sind in der Literatur keine Reflexionsdaten von LaN/B₄C-Multilayern zu finden, lediglich Angaben zu einem LaN/B-Multilayer wurden bereits publiziert [16] (Vgl. Tabelle 1). Dieser erreichte mit $R = 57,3$ % ($\text{AOI} = 1,5^\circ$) vergleichbare Ergebnisse.

Die bessere optische Performance des LaN/B₄C-Multilayers äußert sich ebenfalls in der Peakbreite sowie der integralen Reflektivität (R_{int}), die sich aus der Fläche unter der Reflexionskurve von 6,60 nm bis 6,70 nm ergibt. Tabelle 6 stellt die Reflexionsdaten vergleichend gegenüber und zeigt die Ergebnisse des Fits der strukturellen Parameter (d , σ , ρ).

Tabelle 10: Ergebnisse der EUVR-Messung und des dazugehörigen Fits eines La/B₄C- und LaN/B₄C-Multilayers mit 250 Perioden

System	EUVR-Messung			EUVR-Fit			
	R	$\Delta\lambda$	R_{int}	Schicht	d [nm]	σ [nm]	ρ [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]
	[%]	[nm]	[nm·%]		($\pm 0,1$ nm)	($\pm 0,05$ nm)	($\pm 0,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)
La/B ₄ C	51,1	0,036	2,1	B ₄ C	1,8	0,30	2,6
				La	1,6	0,73	5,4
LaN/B ₄ C	58,1	0,046	3,2	B ₄ C	1,9	0,38	2,6
				LaN	1,5	0,62	6,3

Für die Fits sind die jeweiligen Ergebnisse der XRR-Simulation als Startwerte genutzt worden (Tabelle 6 und Tabelle 7, Kapitel 4). Eine leichte Variation der Schichtdicken, -dichten

und Grenzflächenbreiten führte zu den oben gezeigten Ergebnissen. Die Abweichungen zwischen den Messkurven und Simulationen für Wellenlängen $\lambda < 6,65$ nm sind durch abweichende optische Konstanten zu erklären. Gemessene Daten [113,114] zeigen in diesem Wellenlängenbereich eine ansteigende Absorption Bors, die in den genutzten Konstanten von Henke et al. [32] nicht vorhanden ist und zur Unterdrückung der Kiessig-Oszillationen führen können. Sämtliche Unterschiede zwischen der EUVR- zur XRR-Simulation liegen innerhalb der Mess- und Simulationsungenauigkeiten. Die Hauptmerkmale der Strukturen sind wieder eine verringerte Lanthan- bzw. LaN-Dichte sowie die Asymmetrie der Grenzflächen. Erneut zeigte der LaN/B₄C-Multilayer schmalere B₄C-auf-LaN-Grenzflächen ($\sigma_{\text{B}_4\text{C-auf-LaN}} = (0,62 \pm 0,05)$ nm) als die B₄C-auf-La-Grenzflächen im La/B₄C-Multilayer ($\sigma_{\text{B}_4\text{C-auf-La}} = (0,73 \pm 0,05)$ nm). Dies bestätigt das im vorherigen Kapitel entwickelte Modell zur Struktur der Multilayer und hat die höhere EUV-Reflektivität der LaN/B₄C-Multilayer zur Folge.

Beim Vergleich der Simulationsergebnisse mit denen der XRR-Messungen ergeben sich für die LaN-auf-B₄C-Grenzfläche geringfügige Unterschiede: Wenngleich sich die beiden Werte von $\sigma = 0,32$ nm (XRR) und $\sigma = 0,38$ nm (EUVR) bei einem jeweiligen Fehler von 0,05 nm noch im Fehlerintervall einschließen, so ist dieser Unterschied möglicherweise auf die Bildung Bornitrids im Multilayer zurückzuführen. Diese Bildung, die im XRR aufgrund des zu kleinen Dichteunterschiedes zwischen BN und B₄C keine Auswirkungen auf die Simulationsergebnisse hat, führt dennoch zu Reflexionsverlusten im EUV-Bereich. Kuznetsov et al. [19,21] untersuchten diesen reflexionsmindernden Einfluss in LaN/B-Multilayern: Sie simulierten deutliche Reflexionsverluste im LaN/B-Multilayer, wenn sich BN an den Grenzflächen bildet und gaben ebenfalls eine verstärkte BN-Bildung auf der LaN-auf-B-Grenzfläche an. Dies kann durch dessen bereits erläuterte Entstehung während der LaN-Abscheidung zu erklären sein, wo ungebundener Stickstoff mit der B₄C-Schicht reagiert. Die durch BN hervorgerufenen EUV-Reflexionsverluste an der LaN-auf-B₄C-Grenzfläche sind möglicherweise Ursache für die in der EUVR-Simulation erhöhte Breite auf dieser Grenzfläche. Da in dieser Simulation keine BN-Bildung berücksichtigt wurde, äußern sich die dadurch auftretenden Reflexionsverluste in einer leicht erhöhten Grenzflächenbreite.

Ebenfalls wurde bereits mittels XRR-Messungen von La/B₄C- und LaN/B₄C-Multilayern mit 30 und 250 Perioden gezeigt, dass es zu einer Zunahme der Grenzflächenbreite (genauer: der B₄C-auf-La- bzw. der B₄C-auf-LaN-Grenzfläche) mit steigender Periodenzahl kommt. Gleichwohl wurde eine erhöhte Oberflächenrauigkeit auf Systemen mit 250 Perioden mittels

AFM nachgewiesen (Abbildung X, Kapitel 4.2). Dieser Effekt äußert sich nun auch in den optischen Eigenschaften der Multilayer:

Abbildung 30 zeigt, dass die EUV-Reflektivität mit zunehmender Schichtzahl bis zu 250 Perioden wie erwartet zunimmt, dann aber entgegen der für ideale Multilayer berechneten Kurve wieder abnimmt ($R = 50,0$ % bei $N = 300$ statt $R = 51,1$ % bei $N = 250$). Zwar können mehr als 250 Schichtpaare noch zur Reflexion beitragen, was an der von 250 auf 300 Perioden weiter abnehmenden Peakbreite zu sehen ist, führen aber zur Reflexionsabnahme des Multilayers.

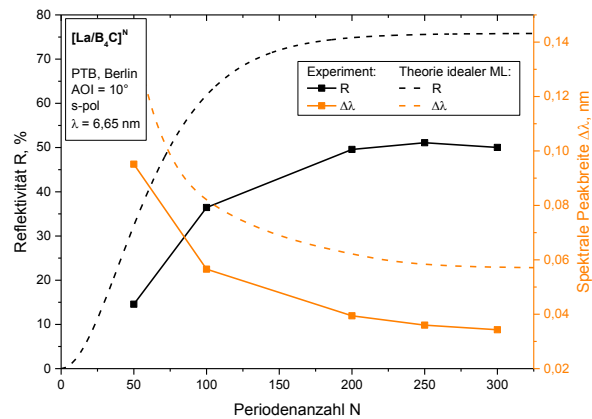


Abbildung 30: Berechnete und gemessene Peakreflektivität (R) und spektrale Breite ($\Delta\lambda$) für La/B₄C-Multilayer in Abhängigkeit von der Periodenanzahl (N)

Dies ist auf die zunehmende Rauigkeit der oberen Schichten zurückzuführen. Die hierdurch entstehenden Reflexionsverluste in den obersten Schichten, in denen die Intensität der stehenden Welle am größten ist, übertreffen den Reflexionsgewinn durch zusätzlich beitragende Perioden. Dieses Verhalten wurde bereits für Mo/Si-Multilayer entdeckt [45].

5.3 Reflexionseigenschaften von LaN/B-Multilayern

Während mit LaN/B₄C-Multilayer schon hohe Reflexionswerte von $R = 58,1$ % erreicht werden konnten, war es nicht möglich, diese durch eine Optimierung der Beschichtungsparameter weiter zu erhöhen. Ein nächster Ansatz zur Steigerung der Reflektivität stellt die Nutzung alternativer Bor-basierter Spacermaterialien dar. Während für bisherige Untersuchungen B₄C verwendet wurde, könnten auch andere Bor-Verbindungen genutzt werden. Dies kann zu Reflexionssteigerungen führen, wenn Materialien mit geringerer Absorption oder einem höheren optischen Kontrast zu den LaN-Schichten gefunden werden. Im Hinblick auf die EUV-Reflektivität realer Multilayer müssen jedoch auch das Wachstumsverhalten, die Beschaffenheit der Grenzflächen und chemische Reaktionen der Materialien mit Lanthan und Stickstoff in Betracht gezogen werden. In Abbildung 31 sind berechnete Reflexionskurven idealer Bor-basierter Multilayer gezeigt.

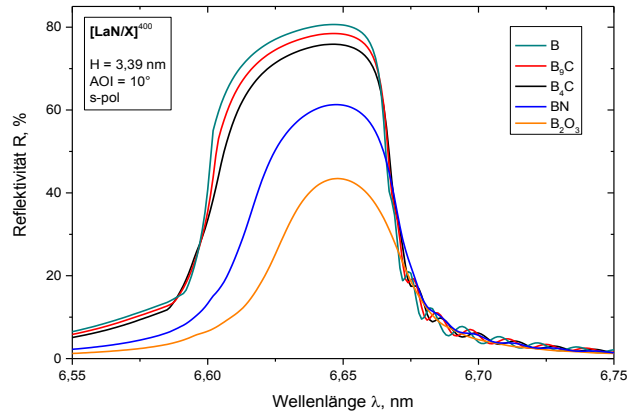


Abbildung 31: Berechnete EUV-Reflexionskurven idealer Bor-basierter LaN/X-Multilayer

Tabelle 11: Berechnete Peakreflexion und -breite verschiedener idealer Bor-basierter Multilayer

System	R @ 6,65 nm	$\Delta\lambda$ [nm]
LaN/B	80,6 %	0,068
LaN/B ₉ C	78,4 %	0,067
LaN/B ₄ C	75,9 %	0,066
LaN/BN	61,3 %	0,058
LaN/B ₂ O ₃	43,4 %	0,050

Es wird deutlich, dass die Wahl des Spacermaterials einen drastischen Einfluss auf die erreichbare Peakreflektivität hat. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Intensitätsmaxima des elektrischen Feldes der stehenden Welle der EUV-Strahlung im Spacer befinden. Somit hat eine geringfügig erhöhte Absorption bereits drastische Auswirkung auf die EUV-Reflektivität bei $\lambda = 6,65 \text{ nm}$, wie dies beispielsweise durch die Zugabe von Stickstoff (BN) oder Sauerstoff (B₂O₃) gezeigt wird. Ausgehend vom zuvor genutzten B₄C kann die Reflektivität gleichwohl erhöht werden, wenn der Kohlenstoffanteil im Borkarbid reduziert wird (Nutzung von B₉C statt B₄C). Die Simulation zeigt, dass die höchste Reflektivität von 80,6 % @ 6,65 nm im System LaN/B erzielt werden kann. Gleiche Grenzflächenbreiten vorausgesetzt sind durch den Austausch des bisher genutzten B₄Cs durch Bor Reflexionszunahmen von bis zu 5 % zu erwarten.

Die Beschichtung Bors stellt allerdings eine Herausforderung für die genutzte Magnetronsputteranlage dar, da für das DC-Sputtern leitfähige Targets benötigt werden. Bor hingegen weist bei Raumtemperatur einen zu hohen spezifischen elektrischen Widerstand (ρ_{el}) von etwa $10^4 \Omega\text{m}$ auf [115], weshalb oftmals B₄C ($\rho_{el} \approx 10^{-3} \Omega\text{m}$ [116]) statt reinem Bor genutzt wird. Um nicht auf andere Beschichtungsverfahren zurückgreifen zu müssen, die auch nicht-leitfähige Materialien abscheiden können, kann alternativ die Leitfähigkeit Bors erhöht werden.

Eine Möglichkeit besteht darin, das halbleitende Bor-Target zu erhitzen, sodass dessen Leitfähigkeit ausreichend steigt. Hierzu müssten allerdings Temperaturen von etwa 400 °C erreicht werden [117]. Dabei ist eine erhebliche Erhitzung des Substrates aufgrund des geringen Target-Substrat-Abstandes von lediglich etwa 5 cm nicht auszuschließen, was sich

negativ auf die entstehenden Schichten auswirken kann. Daher musste ein anderer Ansatz entwickelt werden, um die Leitfähigkeit zu erhöhen.

Dies gelingt durch Dotierung des Targets. Im Spektralbereich um $6,7 \text{ nm}$ stellt Kohlenstoff aufgrund seiner geringen Absorption ein geeignetes Material hierfür dar. Aus Abbildung 31 ging bereits hervor, dass ein sinkender Kohlenstoffgehalt im Spacer für ideale Bor-basierte Multilayer zu erhöhter EUV-Reflektivität führt. Dies ist in nebenstehender Abbildung 32 noch einmal detaillierter dargestellt.

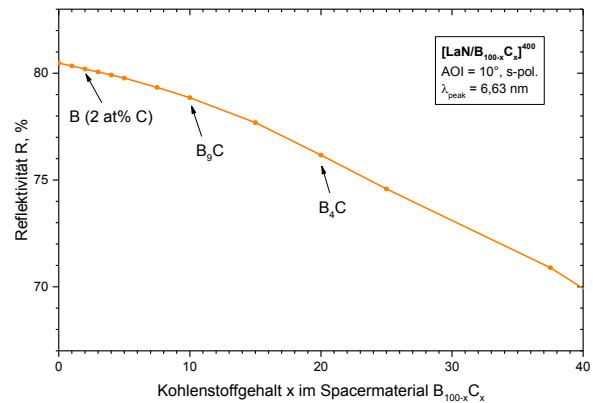


Abbildung 32: Berechnete Reflektivität idealer Bor-basierter Multilayer bei $\lambda = 6,63 \text{ nm}$ für variierenden Kohlenstoffgehalt im Spacermaterial

In klassischen Halbleitern wie Silizium oder Germanium werden typischerweise Dotierkonzentrationen von etwa $10^{13} \dots 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ genutzt [118], was $\sim 10^{-8} \dots 10^{-3} \text{ at\%}$ entspricht. Da 10^{-3} at\% allerdings bereits der Reinheit des genutzten Bor-Targets entspricht, ist eine höhere Kohlenstoffkonzentration zur Dotierung gewählt worden. Im Bereich von wenigen at% senkt Kohlenstoff im Spacermaterial die Reflektivität bei $\lambda = 6,63 \text{ nm}$ nach Abbildung 32 nur geringfügig. Um einen stabile Sputterprozess zu gewährleisten wurde eine Kohlenstoffkonzentration von 2 at\% im Bor-Target gewählt [119]. Der berechnete Reflexionsverlust (ΔR) im Gegensatz zu reinem Bor beträgt $\Delta R = -0,4 \text{ \%}$. Für dieses Material wird im Folgenden die Bezeichnung $B_{2\text{at\%C}}$ verwendet. Mithilfe dieser Technologie konnten nun DC-gesputterte $B_{2\text{at\%C}}$ -Schichten hergestellt werden. Die Ergebnisse der Einzelschichtanalyse mittels XRR, XRD, XPS und AFM sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Ergebnisse verschiedener Charakterisierungsmethoden an B_4C - und $B_{2\text{at\%C}}$ -Einzelschichten

Material	d [nm] ($\pm 0,1 \text{ nm}$)	σ [nm] ($\pm 0,1 \text{ nm}$)	ρ [g/cm^3] ($\pm 0,1 \text{ g}/\text{cm}^3$)	ρ_{Bulk} [g/cm^3]	σ_{AFM} [nm] ($\pm 0,01 \text{ nm}$)	Struktur (XRD)	C-Anteil (XPS) [at%]
$B_{2\text{at\%C}}$	20,4	0,3	2,4	2,34 [97]	0,10	amorph	$4,5 \pm 0,5$
B_4C	20,0	0,3	2,5	2,52 [98]	0,09	amorph	$18,8 \pm 1,9$

Mittels XRR- und AFM-Untersuchungen können Einzelschichten dieses Materials nicht von B_4C unterschieden werden. Sie zeigen innerhalb der Fehlertoleranzen die gleiche Dichte und Rauigkeit bei Schichtdicken von etwa 20 nm . Beide sind röntgenamorph (XRD) und weisen

die gleiche mittels AFM gemessene Oberflächenrauigkeit auf. Lediglich mittels XPS zeigen sich unterschiedliche C-Anteile in den Schichten von $(18,8 \pm 1,9) \text{ at\%}$ und $(4,5 \pm 0,5) \text{ at\%}$.

Im Folgenden ist $B_{2\text{at\%}C}$ als mögliches Spacermaterial im Multilayer ($N = 250$) experimentell untersucht und mit B_4C verglichen worden. Die EUV-Reflexionskurve des $\text{LaN}/B_{2\text{at\%}C}$ -Multilayers ist zusammen mit der Referenzkurve (LaN/B_4C) nebeneinander in Abbildung 33 dargestellt. Ein Fit der strukturellen Parameter (H, Γ, σ, ρ) der Simulationskurve ist ebenfalls durchgeführt worden und zusammen mit der Messkurve gezeigt.

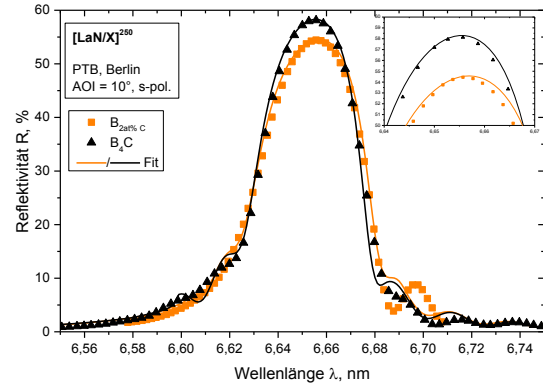


Abbildung 33: Gemessene EUV-Reflexionskurven sowie dazugehörige Fits Bor-basierter Multilayer mit variierendem Kohlenstoffgehalt im Spacermaterial

Es wird deutlich, dass der $\text{LaN}/B_{2\text{at\%}C}$ -Multilayer eine geringere EUV-Reflektivität bei $\lambda = 6,65 \text{ nm}$ ($R = 54,5 \text{ \%}$) als das Referenzsystem LaN/B_4C ($R = 58,1 \text{ \%}$) aufweist, was im Widerspruch zur erwarteten Reflexionssteigerung von etwa 5 \% steht. Andreev et al. [20] untersuchten bereits La/B_4C - und La/B_9C - Multilayer (vgl. Tabelle 1). Dort stellten sie fest, dass höhere Reflexionswerte für die La/B_4C - statt für die kohlenstoffärmeren La/B_9C -Multilayer erreicht werden konnten, was sich mit den hier gefundenen Ergebnissen deckt. Um den Widerspruch zur erwarteten theoretischen Reflexionssteigerung aufzuklären, muss die Struktur beider Systeme näher betrachtet werden. Diese ist mittels XRR- und EUVR-Fits modelliert worden. Tabelle 13 stellt die Resultate vergleichend gegenüber.

Tabelle 13: Strukturelle Parameter des $\text{LaN}/B_{2\text{at\%}C}$ -Multilayers aus EUVR- und XRR-Fits

Messung	Schicht	$d \text{ [nm]}$ ($\pm 0,1 \text{ nm}$)	$\sigma \text{ [nm]}$ ($\pm 0,05 \text{ nm}$)	$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$ ($\pm 0,1 \text{ g/cm}^3$)
XRR	$B_{2\text{at\%}C}$	2,0	0,42	2,5
	LaN	1,4	0,75	6,3
EUVR	$B_{2\text{at\%}C}$	1,8	0,45	2,4
	LaN	1,6	0,80	6,4

Wieder liefern XRR- und EUVR-Simulationen vergleichbare Ergebnisse: Die Grenzflächen, bei denen $B_{2\text{at\%}C}$ auf LaN aufwächst, sind deutlich breiter als im entgegengesetzten Fall. Die Schichten weisen vergleichbare Dichten wie im LaN/B_4C -Multilayer auf. Wenngleich bei

den Einzelschichten (Tabelle 12) keine signifikanten Unterschiede zwischen B_4C und $\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ festgestellt werden konnten, so bilden sich dennoch im $\text{LaN}/\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ -Multilayer um etwa 30 % breitere Grenzflächen als im $\text{LaN}/\text{B}_4\text{C}$ -Multilayer aus, die den gemessenen EUV-Reflexionsverlust zur Folge haben. Hier liegt nahe, dass dies durch erhöhte Diffusion sowie chemische Reaktivität Bors verglichen zu B_4C verursacht wird. Ob die Grenzflächen im $\text{LaN}/\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ -Multilayer allerdings nur aufgrund von stärkerer Diffusion oder möglicherweise auch erhöhter Rauigkeit verbreitert sind, kann mittels dieser Simulationen nicht geklärt werden. Daher sind AFM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie beider Multilayer angefertigt worden (Abbildung 34):

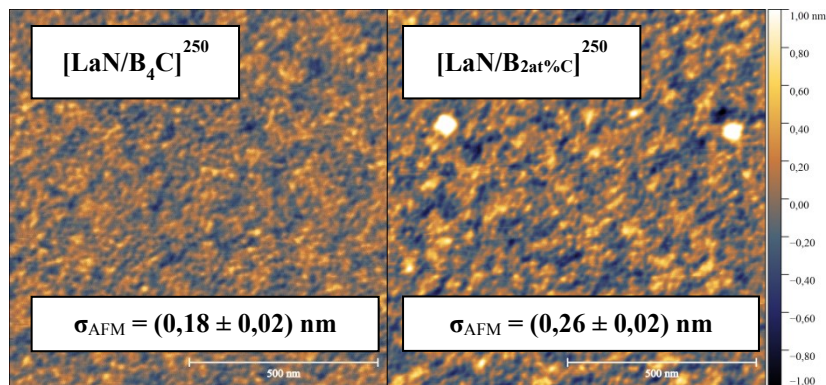


Abbildung 34: AFM-Aufnahmen der Oberfläche des $\text{LaN}/\text{B}_4\text{C}$ - und $\text{LaN}/\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ -Multilayers
($H = 3,4 \text{ nm}$, $\Gamma = 0,4$, $N = 250$)

Die ermittelten RMS-Werte beider Proben spiegeln den Unterschied deutlich wieder: Der $\text{LaN}/\text{B}_4\text{C}$ -Multilayer weist eine deutlich geringere Oberflächenrauigkeit ($\sigma_{\text{AFM}} = (0,18 \pm 0,02) \text{ nm}$) als der $\text{LaN}/\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ -Multilayer ($\sigma_{\text{AFM}} = (0,26 \pm 0,02) \text{ nm}$) auf. Dies lässt darauf schließen, dass auch im $\text{LaN}/\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ -Multilayer rauere Grenzflächen vorliegen. Da für die Abscheidung der LaN -Schichten in beiden Systemen gleiche Parameter verwendet worden sind, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die Differenzen auf das unterschiedliche Wachstum von B_4C und $\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ -Schichten zurückzuführen ist, das zu der Ausbildung der Rauigkeitsunterschiede führt. Da für die etwa 20 nm dicken B_4C - und $\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ -Einzelschichten (Tabelle 12) jedoch keine Unterschiede hinsichtlich Struktur und Schichtwachstum festgestellt werden konnten, sind dickere Schichten untersucht worden, um mögliche Effekte stärker hervorzuheben. Hier wurde eine Dicke von 500 nm gewählt, indem 250 einzelne, 2 nm dicke Schichten übereinander gestapelt worden sind, was den im Multilayer vorliegenden Verhältnissen entspricht.

Die XRR-Messungen beider Proben (Abbildung 35) liegen deckungsgleich übereinander. Das zeigt, dass beide $\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ - und B_4C -Einzelschichten die gleiche Oberflächenrauigkeit aufweisen, da eine abweichende Rauigkeit einen anderen Abfall der Kurve zur Folge hätte. Simulationen ergeben eine Oberflächenrauigkeit von $\sigma = (0,3 \pm 0,1) \text{ nm}$.

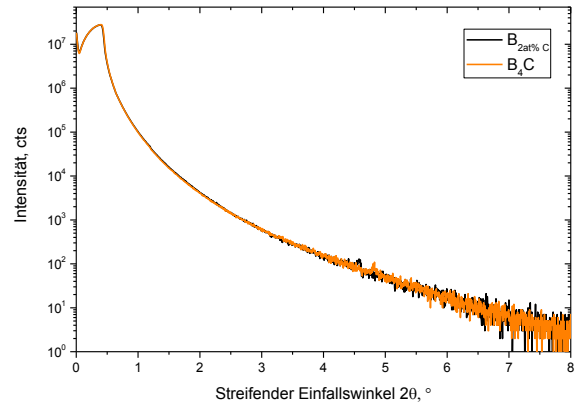


Abbildung 35: XRR-Messung einer etwa 500 nm dicken B_4C - und $\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ -Einzelschicht

Dass selbst bei derart hohen Schichtdicken keinerlei Rauigkeitsunterschiede nachgewiesen werden können, zeigt, dass die verschiedenen, auf den Multilayern gemessenen Oberflächenrauigkeiten nicht auf das Wachstum der Bor-haltigen Schichten zurückgeführt werden können. Demnach muss diese Rauigkeit an den Grenzflächen entstehen und kann wie folgt erklärt werden: Die erhöhte Diffusion und geringere chemische Stabilität von $\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ im Gegensatz zu B_4C führt im Multilayer zu breiteren Durchmischungszonen und zur verstärkten Bildung neuer Phasen (z.B. LaB_6 , BN). Obwohl keine nanometerskaligen Kristallite entstehen, die mittels Röntgenbeugung nachgewiesen werden können, kann auch das Ausscheiden dieser Phasen in kleineren Bereichen zur geringfügigen Aufrauhung führen und somit nach 250 Perioden zum gemessenen Rauigkeitsunterschied auf der Oberfläche der $\text{LaN}/\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ - und $\text{LaN}/\text{B}_4\text{C}$ -Multilayer kommen.

5.4 Reflexionssteigerungen in $\text{LaN}/\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ -Multilayern durch B_4C -Barrieren

Um die vorteilhaften Eigenschaften Bors (geringere Absorption bei 6,7 nm als B_4C) trotz dessen Eigenschaft, breitere Grenzflächen im $\text{LaN}/\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ -Multilayer auszubilden, zu nutzen, können zwischen $\text{B}_{2\text{at}\%}\text{C}$ - und LaN -Schichten dünne Barriereschichten abgeschieden werden, die zu schmaleren und glatteren Grenzflächen führen. Diese Methode ist bereits für viele Multilayer genutzt worden. Beispielsweise können B_4C -Barrieren in Mo/Si -Multilayern [61] oder in Cr/Sc -Multilayern [120] die Reflektivität steigern. Typische Barriereschichtdicken bewegen sich zwischen 0,2 nm und 1,0 nm – je nach Material und Periodendicke des Multilayers. Dickere Schichten stellen selbstverständlich eine bessere Diffusionsbarriere dar, senken aber die Reflektivität stärker, da mehr Absorption ins System gebracht und der optische Kontrast verringert wird.

Demnach muss hier stets ein Optimum der Barrierendicke gefunden werden.^{*}

In La/B₄C-Multilayer sind bisher lediglich Kohlenstoff-Barrieren erfolgreich eingesetzt worden, die die Reflektivität von 40 % auf etwa 58 % steigerten [17,56]. Gerade für LaN/B- bzw. LaN/B_{2at%C}-Multilayer bietet sich B₄C als Barrierematerial an. Die zusätzlich durch die dünnen Schichten aus B₄C eingebrachte Absorption reduziert die Peakreflexion idealer LaN/B-Multilayer um lediglich 0,7 % bei einer jeweils 0,5 nm dicken B₄C-Schicht auf beiden Interfaces. Ziel ist es, die chemische Stabilität B₄Cs zu nutzen, die zu deutlich schmale- ren Grenzflächen in LaN/B₄C-Multilayern als in LaN/B_{2at%C}-Multilayern führte, und diese mit der geringen Absorption Bors im Spacermaterial zu kombinieren. Hierzu wurden LaN/B_{2at%C}-Multilayer hergestellt, bei denen eine 0,5 nm dicke B₄C-Barriere auf nur jeweils einem oder beiden Interfaces aufgebracht worden ist. Für alle Systeme sind Proben mit je- weils 100 und 250 Perioden hergestellt und an der PTB vermessen worden. Die Ergebnisse der Reflexionsmessungen bei 6,65 nm aller 10 Proben sind in Abbildung 36 gegenüberge- stellt.

Hierbei zeigt sich, dass das Aufbringen von dünnen B₄C-Schichten einer Dicke von 0,5 nm an den Grenzflächen im LaN/B_{2at%C}-Multilayer zu erheblichen Reflexionssteigerungen führt. Während eine B₄C-Schicht nach jeder LaN-Schicht (LaN/B₄C/B_{2at%C}-Multilayer) die Reflektivität um 3,4 % (N = 250) erhöhte, konnte durch eine Barriere auf der anderen Grenz- fläche (LaN/B_{2at%C}/B₄C-Multilayer) ein Reflexionsgewinn von 5,4 % nach 250 Perioden er- zielt werden. Das beste Resultat lieferte der LaN/B₄C/B_{2at%C}/B₄C-Multilayer, bei dem die Barrieren also auf beiden Grenzflächen genutzt wurden. Für diesen wurde mit R = 60,3 % (N = 250, $\lambda = 6,65 \text{ nm}$, AOI = 10°) der höchste Reflexionswert gemessen. Zusätzlich zur hohen Reflektivität weist jener Multilayer auch einen spektral breiteren Peak ($\Delta\lambda = 0,050 \text{ nm}$) auf, was in Abbildung 37 zu sehen ist.

^{*} Inwieweit bei Schichtdicken von weniger als einem Nanometer noch von „Barrieren“ oder sogar „Diffusi- onsbarrieren“ – wie es in der Literatur oft üblich ist – gesprochen werden kann, ist fragwürdig, da solch dünne Schichten vieler Materialien eine Diffusion nicht gänzlich verhindern können. Oftmals kommen hier glättende Wachstumseigenschaften oder die chemische Stabilität der als Barriere eingesetzten Materialien zum Tragen, die schließlich zu Reflexionssteigerungen führen. Dennoch wird der Terminus „Barriere“ im Folgenden der Einfachheit halber verwendet.

Dieser entsteht durch den erhöhten optischen Kontrast zu LaN, wenn $B_{2at\%}C$ statt B_4C im Spacer genutzt wird. Allerdings ist die spektrale Peakbreite im $LaN/B_{2at\%}C$ -Multilayer ohne B_4C -Barrieren aufgrund der niedrigeren Reflektivität verringert und kommt erst durch die Anwendung der Barrieren zur Geltung.

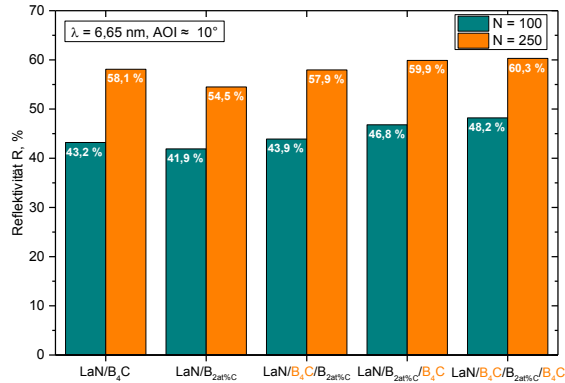


Abbildung 36: Peakreflektivität bei $\lambda = 6,65 \text{ nm}$ verschiedener $LaN/B_{2at\%}C$ -Multilayer, bei denen zum Teil B_4C -Barrieren zur Reflexionssteigerung genutzt wurden. Die Peakreflektivitäten der LaN/B_4C -Multilayer sind zum Vergleich ebenfalls dargestellt.

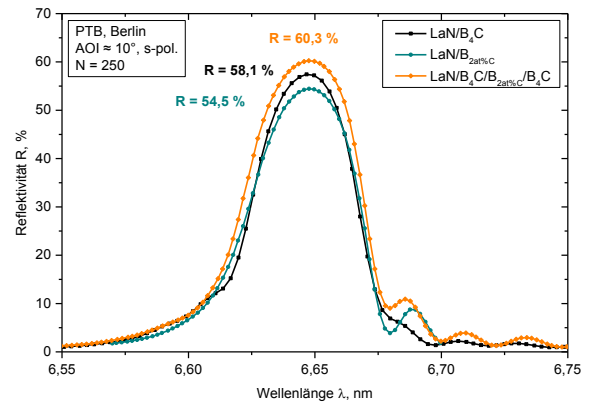


Abbildung 37: EUV-Reflexionskurven eines LaN/B_4C -, $LaN/B_{2at\%}C$ - und $LaN/B_4C/B_{2at\%}C/B_4C$ -Multilayers

Alle Systeme sind ebenfalls als Multilayer mit nur 100 Perioden realisiert worden (Abbildung 36), um die Ergebnisse zu verifizieren. Diese zeigen die gleichen Tendenzen wie Multilayer für 250 Perioden. Die Versuche zeigen eindeutig, dass B_4C -Barrieren an den Grenzflächen im $LaN/B_{2at\%}C$ -Multilayer in der Lage sind, die Peakreflektivität spektrale Breite bei $\lambda = 6,65 \text{ nm}$ zu steigern.

Interessant ist hierbei insbesondere Folgendes: Aus den Experimenten, bei denen die B_4C -Barriere nur auf einer der beiden Grenzflächen genutzt worden ist, geht hervor, dass der größte reflexionssteigernde Effekt auftritt, wenn die Barriere auf der LaN -auf- $B_{2at\%}C$ -Grenzfläche aufgebracht wird. Dies widerspricht in gewisser Weise den Erwartungen, da dies nicht die Grenzfläche ist, die mittels TEM-Aufnahmen sowie XRR- und EUVR-Fits als die breitere der beiden identifiziert worden ist – auf der also der größere Effekt zu erwarten war.

Zum Verständnis dieses Phänomens ist es vorteilhaft, nicht von „ B_4C -Barrieren“, sondern vom passivierenden Effekt B_4C s im Gegensatz zu $B_{2at\%}C$ zu sprechen. Die Grenzflächen, bei denen LaN auf $B_{2at\%}C$ wächst, können offenbar durch das Aufbringen einer B_4C -Schicht maßgeblich verbessert werden ($\Delta R = +5,4 \%$). Hierbei wird die chemisch sehr reaktive $B_{2at\%}C$ -Oberfläche durch die B_4C -Schicht geschützt, was die Bildung von $La-B$ - und $B-N$ -Verbindungen bei der anschließenden LaN -Beschichtung verringert und somit zu

schmalere Grenzflächen führt. Anders verhält es sich für den Fall, in dem $B_{2at\%C}$ oder B_4C auf LaN abgeschieden wird: Im Gegensatz zur zuvor diskutierten Grenzfläche wird die LaN-Oberfläche auch beim Beschichten von B_4C eben nicht vom chemisch stabileren B_4C sondern nur von einzelnen, ungebundenen und demnach noch reaktiven Bor- und Kohlenstoff-Atomen getroffen. Hier kann also nicht von einer deutlich geringeren chemischen Reaktivität bei der B_4C -Schichtbildung auf LaN ausgegangen werden. Das B_4C -Wachstum auf der LaN-Oberfläche ähnelt demnach dem von $B_{2at\%C}$. Somit ist der Effekt, der zu schmalere Grenzflächen und höheren Reflektivitäten führt, für diesen Fall geringer ($\Delta R = + 3,4 \%$), was die experimentellen Befunde erklärt.

Anzumerken ist, dass möglicherweise noch höhere Reflexionswerte bei $\lambda = 6,65$ nm im LaN/ B_4C / $B_{2at\%C}$ / B_4C -Multilayer erreichbar sind, wenn die Dicken der B_4C -Barrierschichten experimentell optimiert wird. Durch eine unabhängige Variation der Barrierschichtdicken zwischen 0,1 ... 1,0 nm auf beiden Grenzflächen könnten in Zukunft Reflexionssteigerungen von über 2 % erreichbar sein.

6. Thermische Stabilität Bor-basierter Multilayer

Es ist bekannt, dass sich die optischen Eigenschaften von EUV-Multilayerspiegeln unter dem Einfluss thermischer Belastung ändern können. Die metastabilen Spiegel ändern beim Energieeintrag durch Erhitzung ihre spezielle Struktur, was zu Reflexionseinbußen führt [26,28,59]. Hauptsächlich der Einsatz der Multilayer nahe einer EUV-Quelle stellt den Anspruch an die thermische Stabilität. In den letzten Jahren zeigte sich für die EUV-Lithographie bei $\lambda = 13,5$ nm, dass wohl nur Plasmaquellen zum Einsatz kommen, die ein geschmolzenes und damit erneuerbares Targetmaterial einsetzen. Da für diese Wellenlänge Zinn genutzt werden kann, das einen Schmelzpunkt von 232 °C aufweist, sind die Mo/Si-Spiegel nur Temperaturen von wenigen hundert Grad Celsius ausgesetzt. Für Bor-basierte Multilayer bei 6,x nm könnten die Anforderungen steigen. Derzeit kommen hier nur Terbium oder Gadolinium als Targetmaterialien zur Plasmaerzeugung in Frage [9,121], die beide Schmelzpunkte von über 1300 °C aufweisen [98]. Weiterhin müssen die Bor-basierten Multilayer aufgrund der doppelt so hohen Photonenenergien bei $\lambda = 6,7$ nm (185 eV) als bei $\lambda = 13,5$ nm (92 eV), die im Multilayer absorbiert werden, voraussichtlich höheren Temperaturen standhalten. Somit muss deren Verhalten unter dem Einfluss thermischer Belastung zunächst genau untersucht werden, damit im Anschluss Maßnahmen zur Erhöhung der thermischen Stabilität ergriffen werden können. Ein Teil der hier durchgeführten Experimente und Ergebnisse gehen auf eine im Rahmen dieser Arbeit vom Autor experimentell betreuten Masterarbeit [122] zurück.

6.1 Thermische Stabilität von La/B₄C-Multilayern

Wenngleich mit La/B₄C-Multilayern keine so hohen Reflektivitäten wie mit LaN/B₄C-Multilayern oder sogar LaN/B₄C/B_{2at%C}/B₄C-Multilayern erreicht werden konnten, muss zunächst ein Verständnis für dieses grundlegende System erarbeitet werden, um dann zu komplexeren Systemen mit mehr Elementen übergehen zu können. Bisher gibt es keine Veröffentlichungen zu detaillierten Untersuchungen, wie sich La/B₄C-Multilayer unter dem Einfluss erhöhter Temperaturen verhalten. Nyabero et al. [26] untersuchten bereits La/B-Multilayer im Temperaturbereich bis 400 °C. Sie fanden eine Verbreiterung der Grenzflächen, was mit dem Wachstum amorpher LaB₆-Schichten begründet worden ist. Infolge dessen stellten sie eine sukzessive Abnahme der Reflektivität bei $\lambda = 6,7$ nm bei Erhöhung der Temperatur fest. Inwieweit das auch für La/B₄C-Multilayer zutrifft, soll im Folgenden untersucht werden. Da strukturelle Umwandlungen im Multilayer als Ursache für die Reflexionsverluste naheliegend sind, ist die Änderungen der Struktur der Lanthan- und B₄C-Schichten

sowie der dazwischen liegenden Grenzflächen unter dem Einfluss thermischer Belastungen hier möglichst detailliert untersucht worden.

Wie bereits in Kapitel 3.2.6 beschrieben wurde, ist der La/B₄C-Multilayer in Temperaturschritten von 100 °C auf bis zu 800 °C für jeweils 10 h getempert worden. XRR-Messungen erfolgten nach jeder Temperung. Diese sind in Abbildung 38 vergleichend gezeigt, wobei der Übersichtlichkeit halber nur Messungen nach jedem zweiten Tempersschritt (d.h. $\Delta T = 200$ °C) gezeigt sind.

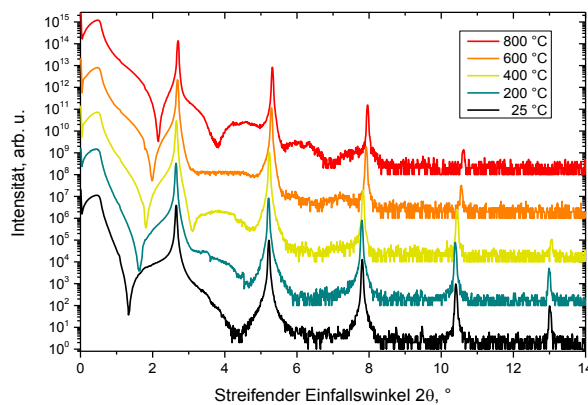


Abbildung 38: XRR-Messungen des La/B₄C-Multilayers vor der Temperung sowie nach 10 stündiger Erhitzung bei bis zu 800 °C

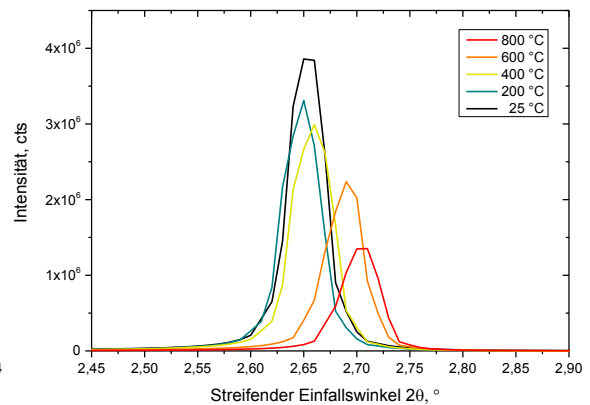


Abbildung 39: Vergleich der Reflektivität des ersten Bragg-Peaks des La/B₄C-Multilayers nach verschiedenen Tempersritten

Aus dem qualitativen Vergleich der XRR-Messungen geht hervor, dass sich die Struktur des Multilayers bei erhöhten Temperaturen ändert. Es ist zu sehen, dass die Anzahl der Bragg-peaks mit steigender Temperatur sinkt. Ebenfalls wird beim Vergleich des jeweils ersten Bragg-Peaks (Abbildung 39) nach Temperung bei verschiedenen Temperaturen deutlich, dass deren Intensität abnimmt. Beide Phänomene weisen darauf hin, dass sich die Grenzflächenbreiten im La/B₄C-Multilayer erhöhen und/oder sich der optische Kontrast zwischen den Schichten verringert. Mittels XRR kann hier allerdings nicht zwischen ähnlichen Elementen wie Bor und Kohlenstoff unterschieden werden, da deren Massen- und Elektronendichte nahezu gleich ist. Ohne weitere Analysemethoden ist es somit nicht möglich, genauere Änderungen der Multilayerstruktur zu modellieren, da zu viele freie Parameter existieren und chemische Umwandlungen, die bei erhöhten Temperaturen auftreten, nicht erfasst werden können.

Dennoch können die XRR-Messungen genutzt werden, um die Änderung der Periodendicke in Abhängigkeit von der Temperatur genau zu bestimmen. Dies kann bereits anhand der Winkelposition des jeweils ersten Bragg-Peaks (Abbildung 39) beobachtet werden. Es ist zu sehen, dass der Bragg-Peak nach Temperung auf 200 °C bei kleineren Winkeln - also nach der Bragg-Gleichung (11) größeren Periodendicken - liegt. Bei höheren Temperaturen

bewegt sich der Peak hin zu größeren Winkeln und demnach dünneren Periodendicken. Um eine möglichst hohe Genauigkeit zu gewährleisten, ist die Winkelposition des dritten Bragg-Peaks für alle Temperaturen ausgewertet worden. Durch den Fit mit einer Pseudo-Voigt-Kurve konnte die Position des Maximums präzise bestimmt werden. Der somit ermittelte, temperaturabhängige Verlauf dieses Bragg-Peaks ist in Abbildung 40 gezeigt und entspricht nach der Bragg-Gleichung (11) invers der Periodendicke des Multilayers.

Zunächst kommt es bis zu Temperaturen von 200 °C zu einer Verschiebung hin zu kleineren Winkeln, d.h. größeren Periodendicken (siehe Vergrößerung). Für höhere Temperaturen ($T > 200$ °C) nimmt die Periodendicke stetig ab, was an der Zunahme der Winkelposition des Peaks zu sehen ist. Dieser Abfall ist insbesondere von 400 °C bis ca. 600 °C sehr stark.

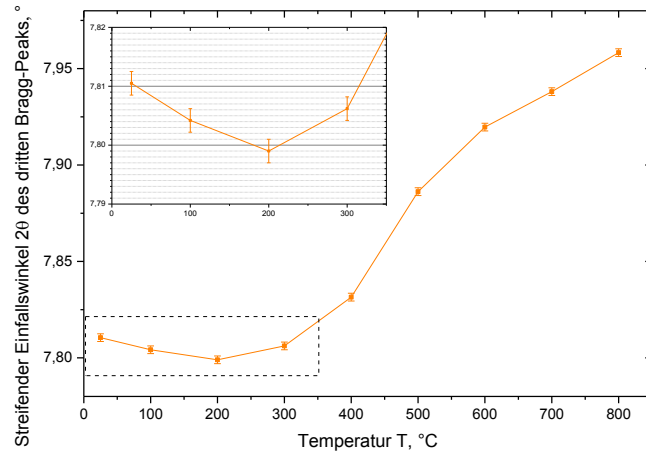


Abbildung 40: Temperaturabhängige Verschiebung des dritten Bragg-Peaks des La/B₄C-Multilayers

Die geringfügige Zunahme der Periodendicke bei Temperaturen bis etwa 200 °C wurde bereits für La/B-Multilayer in [26] beobachtet, allerdings wurde dort bei höheren Temperaturen bis 400 °C keine Abnahme der Periodendicke festgestellt. Nach der Temperung auf 800 °C verringerte sich die Periodendicke der hier untersuchten La/B₄C-Multilayer von ursprünglich $(3,405 \pm 0,005)$ nm auf $(3,341 \pm 0,005)$ nm, was einer Abnahme von knapp 2 % entspricht. Um diese Effekte genauer zu charakterisieren, die für die Dickenänderung verantwortlich sind, sind XRD-Messungen nach jedem Temperschritt angefertigt worden (Abbildung 41).

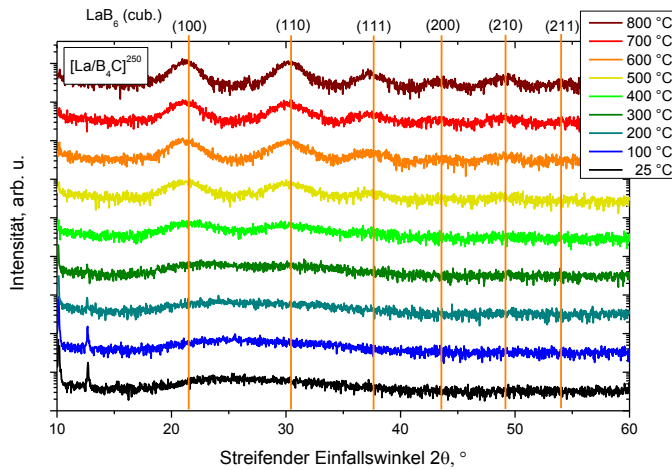


Abbildung 41: XRD-Messungen des La/B₄C-Multilayers bei Temperung von Raumtemperatur auf bis zu 800 °C

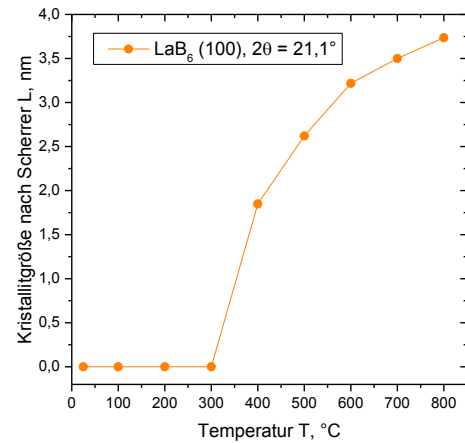


Abbildung 42: Mittels Scherrer-Formel (22) bestimmte Größe der LaB₆-Kristallite im La/B₄C-Multilayer nach verschiedenen Temperschritten

Diese zeigen deutliche strukturelle Änderungen in Form von Kristallitbildung und -wachstum im getemperten La/B₄C-Multilayer. Für Temperaturen bis 300 °C sind keine Peaks nachweisbar - die Probe ist röntgenamorph. Ab $T = 400$ °C treten erste Beugungspeaks bei $2\theta = 21,4^\circ$ und $30,4^\circ$ auf. Mit zunehmender Temperatur ändert sich das Spektrum deutlich: Weitere Peaks entstehen. Gleichzeitig nehmen die zuvor schon gebildeten in ihrer Intensität zu und Halbwertsbreite ab. Diese Beugungspeaks sind kubischem LaB₆ (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) zuzuordnen [123], deren Bildung demnach bei etwa 400 °C einsetzt. Steigt die Temperatur weiter, so nehmen die Bildung und das Wachstum weiterer LaB₆-Kristallite zu. Mit Hilfe der Scherrer-Formel (22) kann die Größe der Körner (parallel zur Probenoberfläche) in den Schichten abgeschätzt werden. Dies ist in Abbildung 42 dargestellt: Bei etwa 400 °C waren ca. 2 nm große Kristallite vorhanden, deren Größe auf knapp 4 nm nach Temperung bei 800 °C anstieg. Wenngleich der Trend dieser Auswertung (zunehmende Korngrößen bei steigender Temperatur) sehr aussagekräftig ist, sind die mittels Scherrer ermittelten Werte vor allem für kleine Körner ungenau. Die Werte sollten mit Vorsicht betrachtet und nach Möglichkeit durch ein weiteres Verfahren (TEM) verifiziert werden.

Die Bildung und das Wachstum der LaB₆-Kristallite im La/B₄C-Multilayer hängen eng mit dessen Periodendickenänderung zusammen. Ausschlaggebend ist hierbei die chemische Reaktion Lanthans mit Bor zu LaB₆. Die Volumenänderung dieses Prozesses kann als Quotient von Produkt- zu Reaktantenvolumen ausgedrückt werden und beträgt hier 0,89, wenn Bulk-Dichten für alle Materialien angenommen werden. Für die durch XRR gemessenen Dichten von Lanthan und B₄C (Tabelle 3) ergibt ein noch kleiner Quotient von 0,83. Das heißt, dass es bei der Bildung von LaB₆ im La/B₄C-Multilayer zu einer Volumenabnahme kommt. Dies

ist in den zuvor diskutierten Messungen wiederzufinden: Die deutliche Periodendickenabnahme bei Temperaturen ab 400 °C (Abbildung 40) deckt sich mit der Bildung der LaB_6 -Kristallite (Abbildung 42) bei dieser Temperatur. Bei weiter steigender Temperatur entstehen und wachsen weitere Körner, was eine anhaltende Verringerung der Periode des Multilayers zur Folge hat. In Abbildung 40 ist zu sehen, dass diese Abnahme ab 600 °C leicht abschwächt. Selbiges zeigt sich in den XRD-Messungen: Die Korngröße (Abbildung 42) steigt zwischen 600 °C und 800 °C ebenfalls weniger an als zwischen 400 °C und 600 °C, was den Zusammenhang zwischen der Bildung und dem Wachstum von LaB_6 -Kristalliten und der Periodendickenabnahme im Multilayer erneut bestätigt.

Die im Temperaturbereich bis 200 °C beobachtete Zunahme der Periodendicke des $\text{La/B}_4\text{C}$ -Multilayers ist hingegen wie folgt zu erklären: Obwohl es bei diesen geringen Temperaturen noch zu keiner nachweisbaren Kristallisation der LaB_6 -Phase kommt, entstehen dennoch bereits Verbindungen aus Lanthan und Bor an den Grenzflächen, die durch die hohe chemische Reaktivität beider Materialien erklärbar sind und von deren bereits oft berichtet worden ist [17,21,55]. Im Gegensatz zur kristallinen Phase weisen diese Verbindungen allerdings eine amorphe Struktur und verringerte Dichte auf. Aus dem aus XRR- oder EUVR-Simulationen gewonnenen Dichteprofil des ungetemperten $\text{La/B}_4\text{C}$ -Multilayers geht hervor, dass die mittlere, in den Grenzflächenbereichen vorliegende Dichte etwa $4,0 \text{ g/cm}^3$ beträgt, demnach deutlich unter der von kristallinem LaB_6 ($\rho = 4,72 \text{ g/cm}^3$ [98]) liegt. Die Berechnung der Volumenänderung bei der Reaktion von Lanthan und Bor zu LaB_6 mit dieser verringerten Dichte ergibt einen Quotienten von 1,05, was also einer Volumenzunahme entspricht. Dass die Bildung amorpher Grenzflächen, an denen Lanthan und Bor miteinander reagieren, zu einem Volumenzuwachs führt, wird ebenso durch folgendes deutlich: Aus den Dicken der Einzelschichten der verschiedenen Materialien (Lanthan, B_4C) sind die jeweiligen Beschichtungsraten sehr genau bekannt. Diese wurden dann für die Kalibrierung der Lanthan- und Bor-Schichtdicken im Multilayer genutzt. Bei der experimentellen Realisierung zeigt sich allerdings, dass der Multilayer statt den berechneten 3,40 nm eine größere Periodendicke von 3,53 nm aufwies. Dieser Unterschied ist ebenfalls auf die chemischen Prozesse an den Grenzflächen zurückzuführen, die nicht in die Rechnung eingeflossen sind. Die im Experiment entstehenden, amorphen Übergangsbereiche aus La-B-Verbindungen führen hier ebenfalls zu einer Volumenzunahme. Dies bestätigt das oben entwickelte Modell, das die geringfügige Zunahme der Periodendicken im $\text{La/B}_4\text{C}$ -Multilayer bei Temperung bis 200 °C erklärt.

Zusätzlich zu den bereits gezeigten Analysen sind TEM-Querschnittsaufnahmen des La/B₄C-Multilayers nach der Temperung auf 800 °C angefertigt worden. Diese sind den Aufnahmen gegenübergestellt, die am ursprünglichen System ohne zusätzlichen Wärmeeintrag aufgenommen wurden. Dieser Vergleich ist in Abbildung 43 gezeigt:

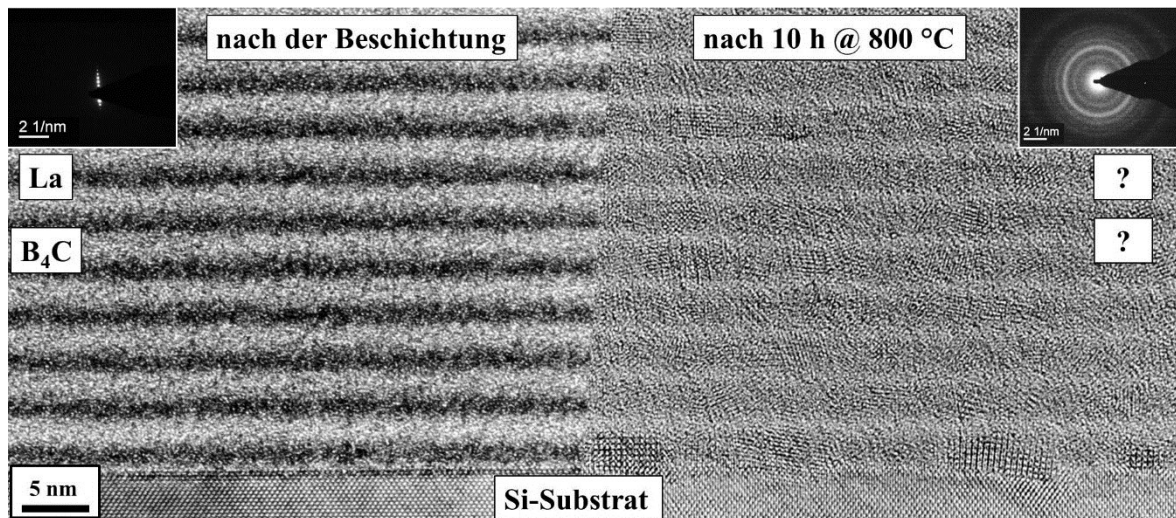


Abbildung 43: TEM-Aufnahmen des La/B₄C-Multilayers nach der Beschichtung (links) und nach einer 10 stündigen Temperung bei 800 °C (rechts) mit jeweiligem Elektronenbeugungsbild.

In obiger Abbildung 43 ist links die Struktur des ungetemperten La/B₄C-Multilayers deutlich zu sehen. Diese gleicht der bereits in Kapitel 4.2 untersuchten: Die hellen B₄C- und die klar davon zu unterscheidenden, dunklen Lanthan-Schichten liegen amorph vor und werden durch breite Übergangsbereiche voneinander getrennt. Das Schichtdickenverhältnis der beiden Materialien entspricht in etwa dem erwarteten Quotienten von $\Gamma = 0,4$.

Ein völlig anderes Bild bietet der bei 800 °C getemperte Multilayer. Entsprechend den XRR-Messungen (Abbildung 38) zeigt auch dieser die Struktur eines periodischen Schichtstapels, die zu den gemessenen Bragg-Peaks führt. Die Periodendicke des Multilayers hat sich nur kaum merklich geändert. Dies ist allerdings aufgrund der geringen Abnahme um lediglich 2 % im TEM nicht nachweisbar. Weiterhin sind Kristallite zu erkennen, deren Größe fast eine ganze Periodendicke – also etwa 3 nm – beträgt, was die abgeschätzte Kristallitgröße aus der XRD-Messung (Abbildung 42) im Rahmen der Zuverlässigkeit der Scherrer Formel bestätigt. Die im Elektronenbeugungsbild oben rechts sichtbare Ringstruktur zeigt, dass es unter den Kristalliten keine Vorzugsorientierung gibt. Aus der radialen Position der Ringe können die Netzebenenabstände der Kristallite bestimmt werden. Diese decken sich mit denen der kubischen LaB₆-Phase, die bereits mittels XRD gefunden wurden.

Die Elementzusammensetzungen der Schichten, insbesondere der amorphen, können mit mithilfe des TEM-Bildes allerdings nicht ermittelt werden. Um dies zu klären sind EDX-Linienprofile an den TEM-Lamellen des ungetemperten und des bei 800 °C getemperten Multilayers angefertigt worden, die nachfolgend in Abbildung 44 gezeigt sind:

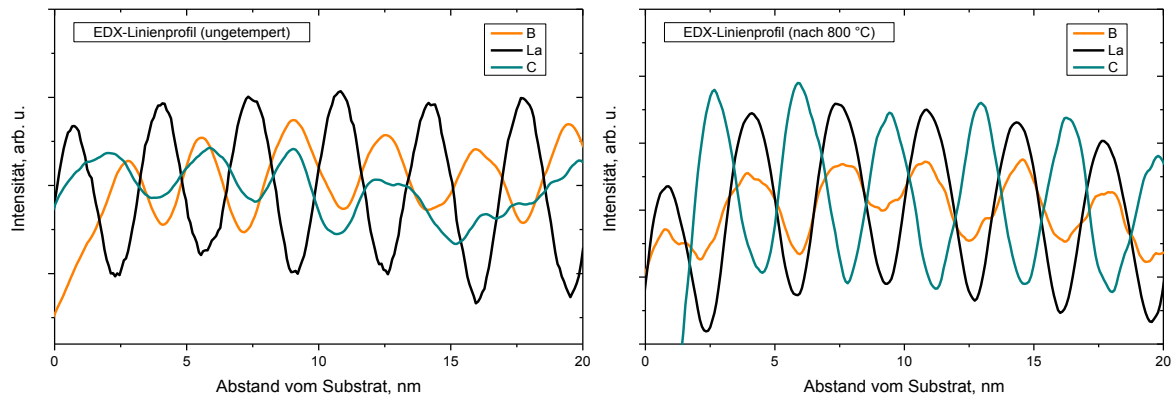


Abbildung 44: EDX-Linienprofile der TEM-Querschnitte in Wachstumsrichtung des ungetemperten La/B₄C-Multilayers (links) und nach dessen Temperung auf 800 °C (rechts).

Aufgrund der geringen Dicke der TEM-Lamelle von lediglich etwa 30 nm ist die Intensität der Messsignale klein, was im Falle des Bor- und Kohlenstoffsignals zu merklichem Rauschen führt, da hier die Röntgenquantenausbeute ohnehin elementtypisch gering ist. Gleichzeitig beträgt die Ortsauflösung des Verfahrens etwa einen halben bis einen Nanometer, so dass keine Aussagen über Grenzflächenbreiten oder ähnliches getroffen werden können. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die drei Signale auf den gleichen Mittelwert normiert worden.

Bei der ungetemperten Probe (links) entspricht der Verlauf der Kurven genau den Erwartungen: Das Bor- und Kohlenstoffsignal liegen phasengleich (B₄C-Schichten). Um eine halbe Periode verschoben verläuft das Lanthansignal, dessen Maxima genau bei den Minima von Bor und Kohlenstoff zu finden sind, wie es für La/B₄C-Multilayer naheliegt. Anders verhält es sich beim auf 800 °C geheizten La/B₄C-Multilayer (rechts): Hier laufen das Lanthan- und das Bor-Signal in Phase. In den Minima dieser Oszillation zeigt das Kohlenstoffsignal hingegen seine Maxima und verläuft damit um genau eine halbe Periodenlänge phasenverschoben zu den ersten beiden Elementen. Die etwas helleren Schichten in Abbildung 43 (rechts) bestehen demnach hauptsächlich aus Kohlenstoff und trennen die etwas dunkleren LaB_x-Schichten voneinander, in denen bereits LaB₆-Kristallite nachgewiesen werden konnten. Im Hinblick auf die Bildungsenthalpien der aus Kohlenstoff, Lanthan und Bor bestehenden Verbindungen (Tabelle 5, Kapitel 4.2) stellt die Bildung von LaB₆ den energetisch günstigsten Zustand dar. Dies erklärt, warum diese Verbindung bei hohen Temperaturen bevorzugt

gebildet wird. Da die Bildung von LaC_2 mit geringerem Energiegewinn verbunden ist, tritt diese Reaktion nicht ein. Stattdessen wird der Kohlenstoff aus den LaB_x -Schichten gedrängt und formt die Zwischenschichten. Dementsprechend lässt sich schlussfolgern, dass sich die Struktur des $\text{La/B}_4\text{C}$ -Multilayers bei Temperung bei 800°C in die eines LaB_6/C -Multilayer umwandelt.

Die Auswirkungen dieser temperaturinduzierten strukturellen Umwandlungen auf die EUV-Reflektivität des $\text{La/B}_4\text{C}$ -Multilayers sind abschließend untersucht worden. Diese ist nach der Beschichtung, nach $T = 400^\circ\text{C}$ sowie nach $T = 800^\circ\text{C}$ vermessen worden.* Abbildung 45 stellt die Messungen vergleichend gegenüber:

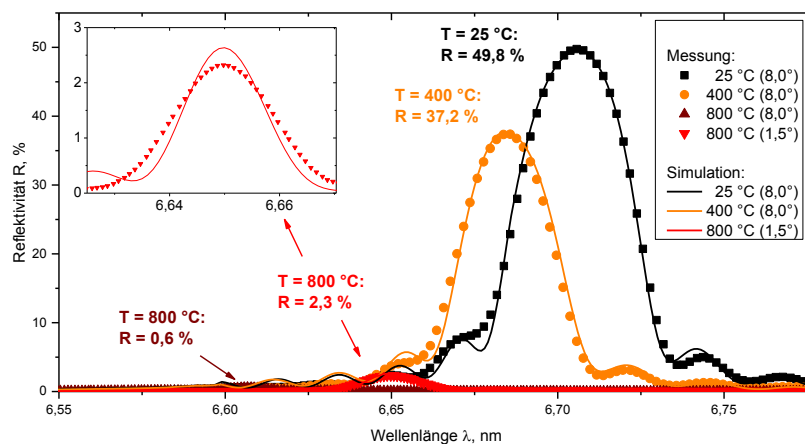


Abbildung 45: EUV-Reflexionsmessungen des $\text{La/B}_4\text{C}$ -Multilayers nach der Beschichtung sowie nach Temperung bei 400°C und 800°C mit den dazugehörigen Simulationen

Verglichen mit der Messung direkt nach der Beschichtung ($R = 49,8\%$ @ $6,71\text{ nm}$) hat sich die Peakreflektivität des $\text{La/B}_4\text{C}$ -Multilayers nach der Temperung bei 400°C auf $37,2\%$ verringert. Gleichzeitig kam es zu einer spektralen Verschiebung hin zu kürzeren Wellenlängen ($\lambda = 6,69\text{ nm}$), die der mittels XRR gemessenen Periodendickenänderung entspricht. Nach der Temperung bei 800°C verschiebt sich das Reflexionsmaximum dementsprechend zu noch kürzeren Wellenlängen ($\lambda = 6,61\text{ nm}$), sodass er zu nahe bei der Bor-Absorptionskante liegt, die nach [15] schon ab etwa $\lambda \leq 6,63\text{ nm}$ zu absorptionsbedingten Reflexionsverlusten führt. Die hier gemessene Reflektivität von lediglich $0,6\%$ ist also nicht nur durch strukturelle Umwandlungen bedingt, sondern auch durch die hohe Absorption Bors in der Nähe der Absorptionskante beeinflusst. Daher ist die EUV-Reflexionsmessung unter dem kleinstmöglichen Einfallswinkel von $1,5^\circ$ wiederholt worden, was zu einer spektralen

* Aufgrund des kleineren Einfallswinkels von 8° statt zuvor 10° liegt das Maximum des Reflexionspeaks bei einer längeren Wellenlänge von etwa $6,71\text{ nm}$, was die geringere Reflektivität von $49,8\%$ statt den zuvor angegebenen $51,1\%$ zur Folge hat.

Verschiebung des Maximums zu $\lambda = 6,65$ nm führte. Hier wurde eine Peakreflektivität von 2,3 % gemessen. Diese liegt demnach drastisch unter den für $T = 25$ °C und $T = 400$ °C Reflektivitäten und zeugt von den strukturellen Umwandlungen im System.

Mithilfe der zuvor durchgeführten Untersuchungen (XRR, XRD, TEM, EDX) wurde bereits ein Model der thermisch induzierten Strukturumwandlung vom La/B₄C- zu einem LaB₆/C-Multilayer vorgeschlagen. Dieses kann nun genutzt werden, um Simulationen der XRR- und EUVR-Messungen für 400 °C und 800 °C durchzuführen. Die Fits der EUVR-Simulationen sind in Abbildung 45 eingefügt; die XRR-Simulationen zeigt Abbildung 46. Die Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

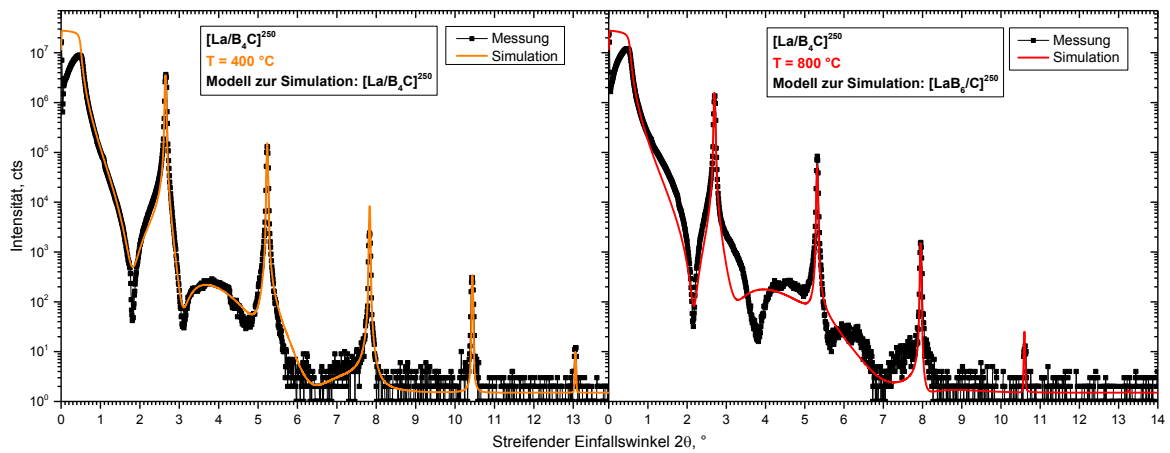


Abbildung 46: XRR-Messungen und -Fits des La/B₄C-Multilayers, nachdem dieser auf 400 °C bzw. 800 °C getempert worden ist

Tabelle 14: Ergebnisse des Fits der XRR- und EUVR-Simulation für den getemperten La/B₄C-Multilayer

T [°C]	Schicht	XRR			EUVR		
		d [nm] (± 0,1 nm)	σ [nm] (± 0,05 nm)	ρ [g/cm ³] (± 0,1 g/cm ³)	d [nm] (± 0,1 nm)	σ [nm] (± 0,05 nm)	ρ [g/cm ³] (± 0,1 g/cm ³)
25	B ₄ C	1,9	0,35	2,6	1,8	0,30	2,6
	La	1,5	0,71	5,5	1,6	0,73	5,4
400	B ₄ C	1,9	0,38	2,5	1,8	0,43	2,6
	La	1,5	0,90	5,2	1,6	0,89	5,2
800	C	0,8	0,38	2,2	0,7	0,30	2,1
	LaB ₆	2,5	0,70	4,6	2,6	0,82	4,6

Zunächst fällt beim Hinblick auf den XRR-Fit nach $T = 800$ °C auf, dass die Bereiche zwischen den Bragg-Peaks nur unzureichend von der Simulation nachgebildet werden. Der Kurvenverlauf in diesen Bereichen wird maßgeblich vom Capping des Multilayers beeinflusst, der sich offenbar nicht mehr mit einer B₄C-Einzelschicht simulieren lässt. EDX-Profile der

obersten Schichten zeigten, dass es Sauerstoffkontaminationen gibt, die sich graduell abnehmend in die obersten Perioden fortsetzen, d.h. dass auch einige der oberen Lanthan-haltigen Schichten zum Teil Sauerstoff enthalten. Dieser komplexe Prozess ist nicht mit einer Einzelschicht auf dem Multilayer zu simulieren, kann aber hinsichtlich der Struktur des Multilayers auch vernachlässigt werden, da sich diese in der Reflektivität der Bragg-Peaks äußert. Diese werden von der Simulation hinreichend genau nachgebildet.

Die Fits beider Messungen nach $T = 400\text{ °C}$ zeigen verglichen mit dem La/B₄C-Multilayer nach der Beschichtung verbreiterte Grenzflächen, was die nach der Temperung bei 400 °C gemessenen EUV-Reflexionsverluste erklärt: Diese können auf durch zusätzliche Interdiffusion verbreiterte Grenzflächen sowie die dort beginnende Bildung von LaB₆-Kristalliten zurückgeführt werden. Die Kristallitbildung kann ebenfalls zu erhöhter Grenzflächenrauigkeit führen, was die Reflektivität zusätzlich senkt. Gleichwohl sinkt die simulierte Dichte der Lanthan-Schichten von zuvor ($5,4$ bzw. $5,5 \pm 0,1$) g/cm^3 auf $(5,2 \pm 0,1)$ g/cm^3 ab. Da die Bulk-Dichte von LaB₆ mit $4,72\text{ g/cm}^3$ [98] unter der von Lanthan liegt, spricht diese verringerte simulierte Dichte für zusätzliche Bor-Diffusion in das Absorbermaterial.

Die geringe EUV-Reflektivität nach der Temperung auf 800 °C von lediglich $2,3\%$ kann, wenn ein La/B₄C-Multilayer als Model für die Simulation zu Grunde liegt, nur mit Grenzflächenbreiten $\sigma > 1\text{ nm}$ modelliert werden. Dies widerspricht dem Fit der XRR-Messung, der auch nach dieser hohen Temperatur noch Grenzflächenbreiten zeigt, die geringer als 1 nm sind. Mit einem LaB₆/C-Multilayer lässt sich in beiden Simulationen ein übereinstimmendes Bild (Tabelle 14) entwickeln. Die in den Simulationen ermittelten Schichtdicken etwa $2,5\text{ nm}$ LaB₆ und $0,8\text{ nm}$ Kohlenstoff spiegeln die in der TEM-Aufnahme (Abbildung 43) abgebildeten Schichtdickenverhältnisse wieder, was das Model abermals bestätigt. Eine solche LaB₆/C-Struktur weist, wie die Vergrößerung in Abbildung 45 zeigt, lediglich eine sehr geringe EUV-Reflektivität ($R < 3\%$) auf.

Demnach kann zur Temperung des La/B₄C-Multilayers bis zu Temperaturen von 800 °C Folgendes zusammengefasst werden: Bei Erhöhung der Temperatur wird die Interdiffusion im Multilayer begünstigt. Dies führt bei Temperaturen von bis zu 300 °C zu einem geringfügigen Anstieg der Periodendicke, der auf die Zunahme amorpher Grenzflächenbereiche zurückzuführen ist, in denen sich LaB_x-Verbindungen mit geringer Dichte als der von LaB₆ bilden, was bereits in [26] an La/B-Multilayern beobachtet worden ist. Ab $T \approx 400\text{ °C}$ bilden sich nachweislich LaB₆-Kristallite an den Grenzflächen, was mit einer Volumenabnahme und somit einer Verringerung der Periodendicke des Multilayers einhergeht. Mit weiter

steigender Temperatur nimmt deren Größe immer weiter zu, bis sie bei 800 °C etwa der Periodendicke entspricht. Hier hat sich das Bor aus der ursprünglichen B₄C-Schicht heraus in die Lanthan-Schicht bewegt, um dort Lanthanboride zu bilden. Im Rahmen der Messgenauigkeiten des EDX sowie der chemischen Empfindlichkeit der XRR- und EUVR-Simulationen kann nicht genau festgestellt werden, ob noch geringe Mengen Bor in der Kohlenstoffschicht vorhanden sind. Diese sollten den Ergebnissen zufolge aber im Bereich weniger at% liegen, da sie die optischen Eigenschaften sonst zu stark beeinflussen würden. Ebenfalls ist anzumerken, dass sämtliche Prozesse vermutlich stark von der ursprünglichen Struktur des La/B₄C-Multilayers abhängen. Andere Periodendicken (H) und insbesondere Schichtdickenverhältnisse (Γ) haben möglicherweise andere Prozesse und Umwandlungen zur Folge.

6.2 Thermische Stabilität von LaN/B₄C-Multilayern

Der im Gegensatz zum zuvor untersuchten La/B₄C-System zusätzlich in LaN/B₄C-Multilayern vorkommende Stickstoff erhöht die Anzahl möglicher neuer chemischer Verbindungen, die sich beim Tempern bilden können, deutlich, was die Charakterisierung und Modellierung erschwert. Wieder sind XRR-, XRD-, TEM- und EDX-Messungen kombiniert worden, um ein Bild der thermisch induzierten, strukturellen Änderung im LaN/B₄C-System entwickeln zu können.

Zunächst sind XRR-Messungen des LaN/B₄C-Multilayers nach jedem Tempersschritt angefertigt worden, um einen ersten Eindruck über die Struktur des Multilayers gewinnen zu können. Diese sind (in $\Delta T = 200$ °C - Schritten) in Abbildung 47 gezeigt. Analog zum La/B₄C-Multilayer zeigt sich auch hier, dass der LaN/B₄C-Multilayer bei Temperung eine periodische Struktur beibehält. Selbst nach Temperung bei 800 °C sind noch klar ausgebildete Bragg-Peaks zu sehen, was auf glatte Grenzflächen und einen deutlichen optischen Kontrast zwischen den Schichten rückschließen lässt. Dennoch wird an der Intensitätsabnahme des ersten Bragg-Peaks (Abbildung 48) deutlich, dass es zu Kontrastverlusten zwischen den Schichten bei erhöhten Temperaturen kommt, was auf verstärkte Interdiffusion schließen lässt.

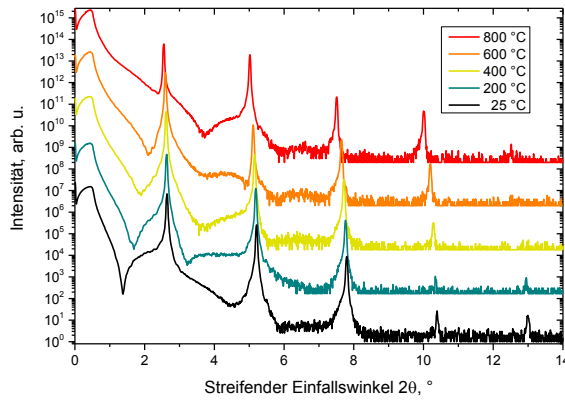


Abbildung 47: XRR-Messungen des LaN/B₄C-Multilayers vor der Temperung sowie nach 10 stündiger Erhitzung bei bis zu 800 °C

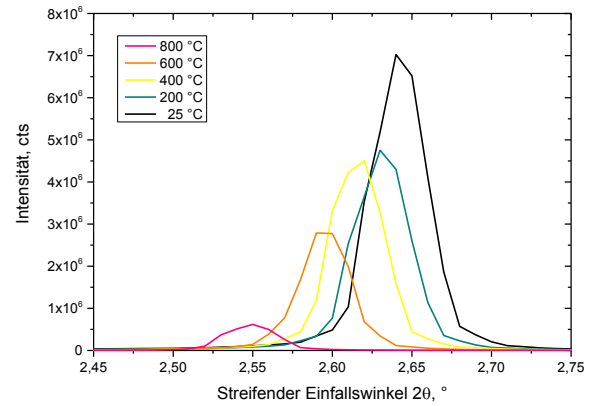


Abbildung 48: Vergleich der Reflektivität des ersten Bragg-Peaks des La/B₄C-Multilayers nach den verschiedenen Temperschritten

Gleichzeitig ist die Winkelverschiebung des Peaks zu sehen, der eine Vergrößerung der Periodendicke des LaN/B₄C-Multilayers zugrunde liegt. Diese ist für alle Temperaturen bis 800 °C ausgewertet worden und in Abbildung 49 dargestellt. Zusätzlich ist zum Vergleich auch die temperaturabhängige Periodendickenänderung des zuvor untersuchten La/B₄C-Multilayers dargestellt.

Der LaN/B₄C-Multilayer zeigte beim Tempern ein gänzlich anderes Verhalten als der La/B₄C-Multilayer: Im gesamten untersuchten Temperaturbereich nimmt die Periodendicke des LaN/B₄C-Multilayers zu. Bis 600 °C liegt ein linearer Anstieg von $(11,6 \pm 0,5) \text{ pm}/100 \text{ °C}$ vor, der dann bei höheren Temperaturen zunimmt. Nach der Temperung bei 800 °C beträgt die totale Zunahme der Periodendicke 0,15 nm, was einer mehr als doppelt so großen Änderung wie im La/B₄C-Multilayer entspricht.

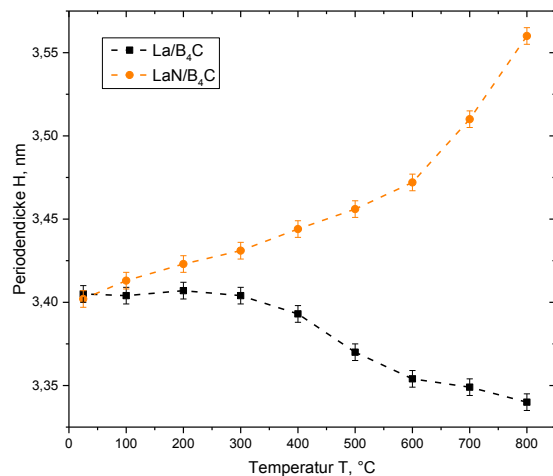


Abbildung 49: Temperaturbedingte Änderung der Periodendicke des LaN/B₄C-Multilayers (orange) verglichen mit dem La/B₄C-Referenzsystem (schwarz)

Hier laufen beim Tempern also gänzlich andere chemische und strukturelle Prozesse ab. Da BN ebenfalls eine stabile Verbindung darstellt, dessen Bildungsenthalpie ($\Delta H_f^0 = -241 \text{ kJ/mol}$ [107]) nahe der von LaN ($\Delta H_f^0 = -303 \text{ kJ/mol}$ [55]) liegt, ist die verstärkte Bildung dessen bei erhöhten Temperaturen in Betracht zu ziehen. Tatsächlich ist die chemische Reaktion von LaN mit Bor zu Lanthan und BN unter Annahme von Bulk-Dichten mit einem Volumenzuwachs von 18 % verbunden. BN-Bildung ist demnach ein Prozess, der

die beobachtete Periodendickenzunahme im LaN/B₄C-Multilayer erklären könnte. Der Nachweis ist allerdings mittels XRR-Simulationen aufgrund des geringen Elektronendichteunterschiedes zu Bor oder B₄C nicht zuverlässig.

Daher sind zur Untersuchung chemischer Phasen und möglicher Kristallisationsprozesse XRD-Messungen nach jedem Temperschnitt angefertigt worden, die in Abbildung 50 zu sehen sind. Im Gegensatz zum La/B₄C-Multilayer bildeten sich allerdings im LaN/B₄C-Multilayer auch bei Temperaturen von bis zu 800 °C keine charakteristischen Peaks aus. Die Erhebung im Winkelbereich von 20 ... 40° ist zu breit, als dass diese noch einer Kristallinität zugeordnet werden könnte.

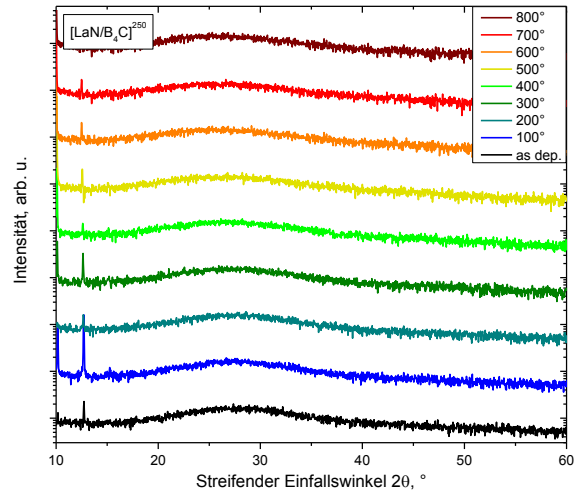


Abbildung 50: XRD-Spektren des LaN/B₄C-Multilayers bei Temperung auf bis zu 800 °C

Die Proben sind also vollständig röntgenamorph. Somit können hiermit auch keine gebildeten Phasen identifiziert werden, die Aufschluss über die chemischen Umwandlungen im Multilayer geben, sodass weitere Charakterisierungsmethoden genutzt werden müssen.

Im Folgenden sind hochauflösende TEM-Querschnittsaufnahmen des LaN/B₄C-Multilayers nach der Beschichtung sowie nach Temperung bei 800 °C gezeigt (Abbildung 51).

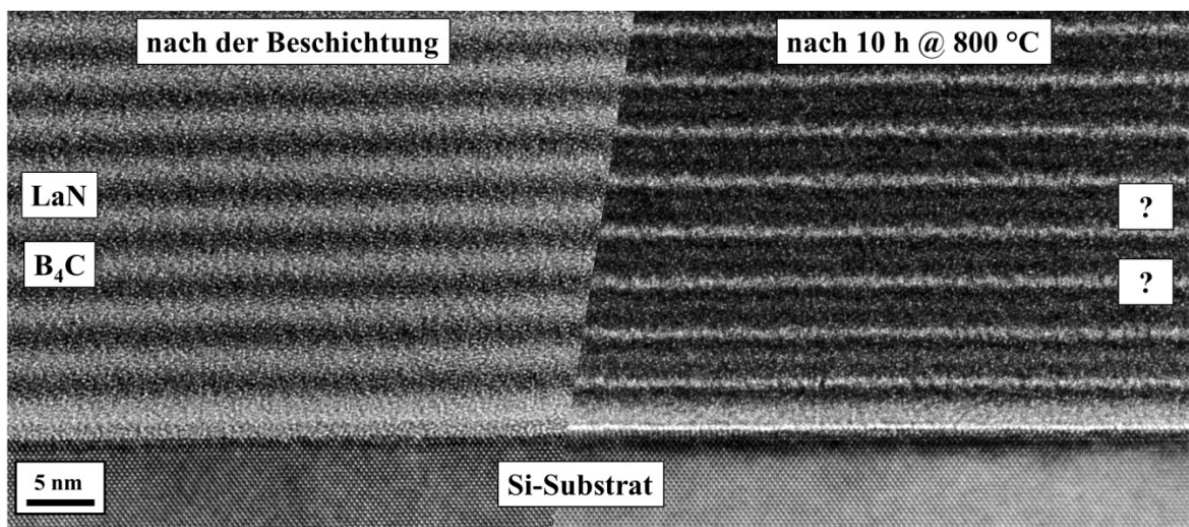


Abbildung 51: TEM-Aufnahmen des LaN/B₄C-Multilayers nach der Beschichtung (links) und nach 10 stündiger Temperung bei 800 °C (rechts).

Der Vergleich des bei 800 °C getemperten und des ungetemperten Schichtsystems offenbart in den obigen TEM-Aufnahmen große strukturelle Unterschiede. Während die hellen B₄C- und dunklen LaN-Schichten des ungetemperten Multilayers (links) durch breite Übergangsbereiche voneinander getrennt werden, zeigt sich nach 800 °C ein gänzlich anderes Bild. Deutlich dickere, dunkle Schichten ($d \approx 3$ nm) sind hier durch dünne, helle Schichten ($d \approx 0,7$ nm) separiert. Der Übergang zwischen den Schichten scheint nach der Temperung deutlich schärfer zu sein – die Grenzflächen sind demnach schmaler. Konsistent zu den XRD-Messungen (Abbildung 50) lassen sich auch im TEM-Bild keine Kristallite nachweisen.

Wieder sind EDX-Linienprofile angefertigt worden, um die Elementverteilungen zu bestimmen. Diese sind in Abbildung 52 gezeigt.

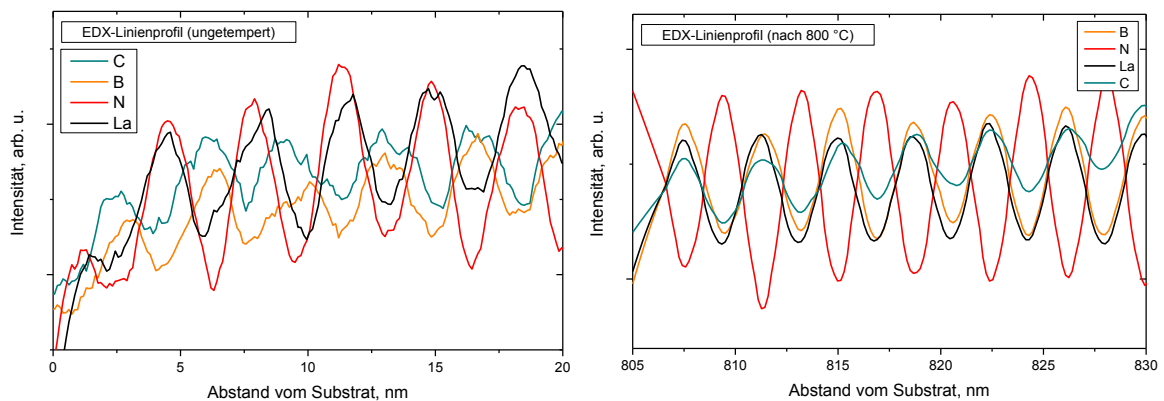


Abbildung 52: EDX-Linienprofile der TEM-Querschnitte des ungetemperten LaN/B₄C-Multilayers (links) und nach dessen Temperung auf 800 °C (rechts)*.

Der ungetemperte LaN/B₄C-Multilayer (Abbildung 52, links) zeigt trotz des zum Teil verauschten Messsignals im EDX-Linienprofil – was auf eine geringe Dicke der TEM-Lamelle zurückzuführen ist – die wartete Elementverteilung: Das Lanthan- und Stickstoffsignal verlaufen phasengleich, während das Bor- und Kohlenstoffsignal dazu um eine halbe Periode phasenversetzt oszilliert. Ein deutlich anderes Bild zeigt sich im Falle des bei 800 °C getemperten Multilayers (Abbildung 52, rechts). Mit Lanthan, Kohlenstoff und Bor verlaufen hier drei der vier Signale phasengleich. In den Minima dieser Oszillation befinden sich die Maxima des Stickstoff-Signals.

* Das in der Nähe des Substrates aufgenommene Linienprofil konnte im Falle des getemperten LaN/B₄C-Multilayers kaum ausgewertet werden, da hier das Messsignal aufgrund der geringen Dicke der präparierten Lamelle sehr schwach war. Daher mussten die Profile in der Nähe der Oberfläche der Probe aufgenommen werden, wo diese präparationsbedingt dicker war. Somit stand dort ein größeres Wechselwirkungsvolumen für die einfallenden Elektronen zur Verfügung, was höhere Röntgenquantenausbeuten zur Folge hatte. Die Messungen in Substratnähe zeigten vergleichbare Ergebnisse, allerdings mit deutlich größerem Signal-Rausch-Verhältnis.

Im TEM-Bild (Abbildung 51 (rechts)) können die breiten, dunklen Schichten demnach einer LaB_xC_y -Verbindung zugeordnet werden. Insbesondere bei hohen Temperaturen, wie den hier verwendeten, existiert eine Vielzahl stabiler ternärer Verbindungen mit unterschiedlichsten Kompositionen [124]. Um welche Stöchiometrie es sich handelt, kann mittels der aufgenommenen EDX-Linienprofile allerdings aufgrund der zu großen Messunsicherheiten (Ortsauflösung, Signalstärke) nicht herausgefunden werden. Es ist verwunderlich, dass die Maxima des Stickstoff-Signals im EDX nicht mit den Maxima anderer Elemente korrelieren – schließlich kann Stickstoff mit einem Schmelzpunkt von etwa -210 °C [125] bei Raumtemperatur nicht ungebunden als feste Schicht vorliegen. Demnach muss der Stickstoff an mindestens eines der anderen drei Elemente gebunden sein. Eine Verbindung mit Lanthan ist aufgrund der Helligkeit der Schicht im TEM und der daraus resultierenden, geringen Dichte im Hinblick auf die im Gegensatz dazu hohe Dichte von LaN ($\rho = 6,8\text{ g/cm}^3$ [97]) auszuschließen. Wie bereits in Kapitel 4.3 diskutiert worden ist, sind C-N-Bindungen ebenfalls unwahrscheinlich, was die Bindung Stickstoffs an Bor nahelegt. Wie bereits erwähnt wurde, kann dies mittels XRR nicht nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu ist eine Simulation von EUV-Reflexionskurven verlässlicher, da für diese Wellenlänge die Kontraste zwischen den Schichten größer sind. Insbesondere im Spacermaterial lassen sich aufgrund der hohen elektrischen Feldstärke der stehenden Welle andere Elemente besser nachweisen, da hier die durch Fremdelemente eingebrachte, zusätzliche Absorption große Auswirkungen zeigt.

Analog zum $\text{La/B}_4\text{C}$ -Multilayer ist auch der $\text{LaN/B}_4\text{C}$ -Multilayer nach der Beschichtung, nach $T = 400\text{ °C}$ sowie $T = 800\text{ °C}$ auf die EUV-Reflektivität bei fixem Einfallswinkel (hier: $\text{AOI} = 8^\circ$) vermessen worden (Abbildung 53).

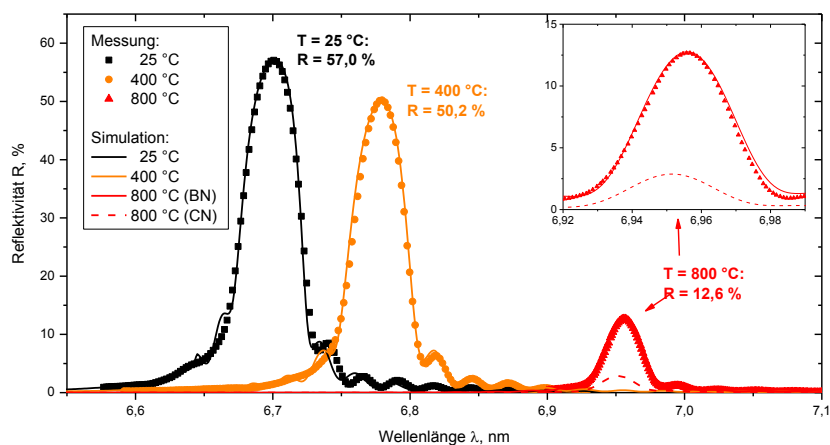


Abbildung 53: EUV-Reflexionsmessungen des $\text{LaN/B}_4\text{C}$ -Multilayers nach der Beschichtung sowie nach Temperung bei 400 °C und 800 °C mit den dazugehörigen Simulationen

Die temperaturinduzierte Expansion der Periodendicke der LaN/B₄C-Multilayer, die aus den XRR-Messungen bereits hervorging (Abbildung 49), ist nun auch in den EUV-Reflexionskurven wiederzufinden: Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich die Reflexionskurve hin zu größeren Wellenlängen. Aufgrund des kleineren Einfallswinkels von 8° und der damit verbundenen, größeren Peakwellenlänge zeigt der Multilayer nach der Beschichtung hier nun mit $R = 57,0 \%$ eine etwas kleinere Reflektivität als der in Kapitel 5.2 gezeigte ($R = 58,1 \%$, AOI = 10°). Nach Temperung auf 400 °C verringert sich diese auf $R = 50,2 \%$ ($\lambda = 6,78 \text{ nm}$) und sinkt nach $T = 800 \text{ °C}$ auf $R = 12,6 \%$ ($\lambda = 6,96 \text{ nm}$) ab. Hierbei ist zu beachten, dass die Reflexionsverluste nicht nur auf strukturelle Änderungen zurückzuführen sind. Die spektrale Verschiebung des Reflexionspeaks (aufgrund der Periodendickenänderung) hin zu größeren Wellenlängen senkt die erreichbare Reflektivität (siehe Abbildung 25 in Kapitel 5.1). Es lässt sich abschätzen, dass der Multilayers nach Temperung auf 800 °C eine Peakreflektivität von etwa 23 % aufweisen würde, wenn die Periodendicke des getemperten Multilayers 3,39 nm betrüge und das Maximum der Reflexionskurve somit bei 6,65 nm läge. Dies könnte erreicht werden, indem die Schichtdicken vor der Temperung unter Kenntnis der temperaturinduzierten Änderung auf eine entsprechend kleinere Dicke korrigiert würden.

Unter Zuhilfenahme der TEM-Aufnahmen, der EDX-Linienprofile sowie der XRR- und EUVR-Messungen kann nun ein vereinfachtes Strukturmodell erstellt werden, das die wichtigsten temperaturinduzierten Änderungen der Struktur beschreibt. Dieses wird genutzt, um konsistente XRR- und EUVR-Simulationen nach Temperung auf 400 °C und 800 °C zu erstellen. Diese sind für die EUV-Reflexionsmessungen bereits in Abbildung 53 gezeigt, während Abbildung 54 die XRR-Simulationen zu den dazugehörigen Messungen darstellt. Die Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 15 zu finden.

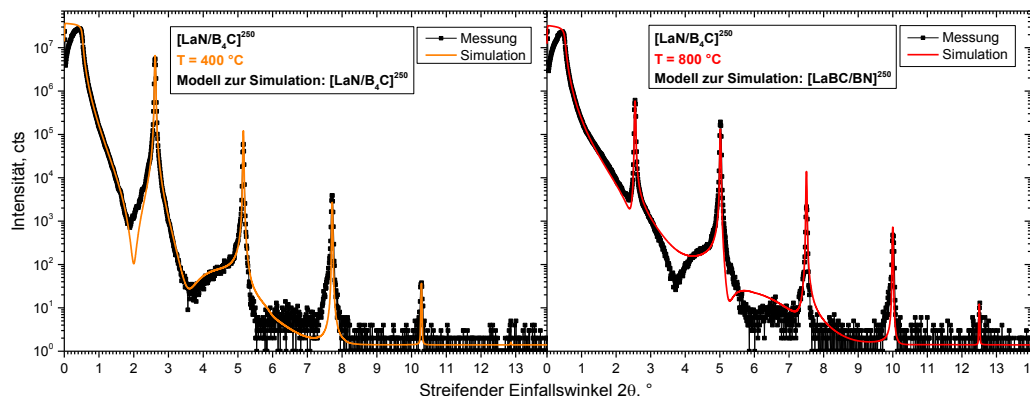


Abbildung 54: XRR-Messungen und -Fits des LaN/B₄C-Multilayers, nachdem dieser auf 400 °C bzw. 800 °C getempert worden ist

Tabelle 15: Ergebnisse der Fits der XRR- und EUVR-Simulation für den getemperten LaN/B₄C-Multilayer

T [°C]	Schicht	XRR			EUVR		
		d [nm]	σ [nm]	ρ [g/cm ³]	d [nm]	σ [nm]	ρ [g/cm ³]
		($\pm 0,1$ nm)	($\pm 0,05$ nm)	($\pm 0,1$ g/cm ³)	($\pm 0,1$ nm)	($\pm 0,05$ nm)	($\pm 0,1$ g/cm ³)
25	B ₄ C	2,0	0,32	2,6	1,9	0,38	2,6
	LaN	1,4	0,65	6,3	1,5	0,62	6,3
400	B ₄ C	2,1	0,38	2,6	2,0	0,38	2,5
	LaN	1,3	0,70	5,5	1,4	0,68	5,7
800	BN	0,6	0,29	2,4	0,7	0,20	2,5
	LaBC	3,0	0,29	4,4	2,9	0,22	4,2

Zur Simulation der Messkurven wurde folgendes Modell angenommen: Bei Temperung des LaN/B₄C-Multilayers kommt es zunächst zu einer Verbreiterung der Grenzflächen aufgrund von Diffusion, die durch die erhöhte Temperatur begünstigt wird. Bei Temperaturen von 400 °C sind lediglich geringfügige strukturelle Änderungen nachweisbar, die sich in Form von Periodendickenvergrößerung und Verbreiterung der Grenzflächen äußern. Dies wird durch XRR- und EUVR-Fits bestätigt, die die Messkurven hinreichend nachbilden. Die Zunahme der Periodendicke legt hier die verstärkte Bildung Bornitrids nahe.

Nach Temperung auf 800 °C treten signifikante Änderungen der Struktur auf. Diese lässt sich vereinfacht als ein LaB_xC_y/BN_z-Multilayer beschreiben. Es kommt somit zu einer Trennung von Lanthan und Stickstoff, der stattdessen die Bindung zu Bor eingeht. Diese bilden, wie es im TEM-Bild (Abbildung 51 rechts) zu sehen ist, etwa $((0,6 \dots 0,7) \pm 0,1)$ nm dünne Schichten und trennen die dunklen, Lanthan-haltigen Bereiche. Die Stöchiometrie der amorphen LaB_xC_y-Schichten konnte hier allerdings auch mittels EDX-Linienprofilen nicht bestimmt werden. Da keine Kristallite vorliegen, konnten keine der vielen möglichen La-B-C-Verbindungen [124] mit Sicherheit identifiziert werden. Ebenfalls ist das Verbleiben kleinerer Mengen Stickstoff in diesen Schichten möglich, da dort zwar das Minimum des Stickstoff-Signals liegt, dies aber verbleibenden Stickstoff nicht ausschließt. Auch kann die Stöchiometrie der BN_z-Schichten nicht genauer charakterisiert werden. Das Modell, in dem zur Simulation eine La:B:C-Stöchiometrie von 1:1:1 angenommen wurde, zeigt gute Übereinstimmungen zwischen Messungen und Fits in den EUVR- und XRR-Messkurven. Für die BN_z-Schicht wurde hier ebenfalls eine 1:1 Stöchiometrie gewählt, da dies die stabile B-N-Phase darstellt. Auffällig sind deutlich schmalere Grenzflächen ($\sigma \approx 0,3$ nm) als bei T = 400 °C, die auch im TEM beobachtet worden sind. Die Bildung neuer Verbindungen führt offenbar zu einer Phasenseparation, die die scharfen Übergangsbereiche zur Folge hat.

Aus den EDX-Linienprofilen konnte wie bereits erwähnt nicht zweifelsfrei geschlussfolgert werden, ob der Stickstoff in den hellen Schichten im TEM an Kohlenstoff oder an Bor gebunden vorliegt. Zusätzlich zur EUVR-Simulation (Abbildung 53), in der die Bindung an Bor angenommen wurde, was zu einer genauen Nachbildung der Messkurve führte, wurde ebenfalls die Bindung Stickstoffs an Kohlenstoff in Betracht gezogen. Die gestrichelte Linie in Abbildung 53 zeigt die simulierte EUV-Reflektivität eines LaBC/CN-Multilayers mit gleichen Strukturparametern. Dieser weist lediglich eine Reflektivität von 2,5 % auf. Die experimentell gemessenen Reflexionswerte von 12,6 % lassen sich mit einem solchen Multilayer nicht erreichen. Da die Bindung Stickstoffs an Lanthan in den im TEM hellen Schichten aufgrund der zu hohen Dichte von LaN ausgeschlossen werden kann, und die C-N-Bindung mittels EUVR-Simulationen widerlegt werden konnte, verbleibt die Bindung an Bor als einzig mögliche.

Der dennoch scheinbar vorliegende Widerspruch, dass das Bor-Signal im EDX-Linienprofil (Abbildung 52) dort seine Minima aufweist, wo die Stickstoff-Maxima liegen (also in den BN-Schichten), kann wie folgt erklärt werden: Die dünnen BN-Schichten bestehen lediglich zu etwa 50 at% aus Bor. Die mittels XRR und EUVR simulierte Dichte der LaB_xC_y -Schichten beträgt etwa $((4,2 \dots 4,4) \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$ (Tabelle 15) und liegt demnach nahe der von Bor-reichen Lanthanboriden wie LaB_6 . Dies legt nahe, dass hier LaB_xC_y -Schichten mit hohem Bor-Anteil entstehen. Ein Großteil des im Multilayer vorhandenen Bors ist also in diesen Schichten lokalisiert, was zu den Maxima im EDX-Linienprofil an diesen Stellen führt und Minimal in den BN-Schichten zur Folge hat.

Eine weitere Auffälligkeit des bei 800 °C getemperten $\text{LaN/B}_4\text{C}$ -Multilayers ist in der TEM-Aufnahme dessen (Abbildung 51 rechts) zu sehen: Zu erkennen ist, dass die breiten, dunklen Schichten in Wachstumsrichtung (z-Richtung) nicht homogen sind – ein dünner, etwas hellerer Streifen ist in der Mitte dieser auszumachen. Dies wird besonders im Helligkeitsprofil deutlich, das nachfolgend in Abbildung 55 dargestellt ist.

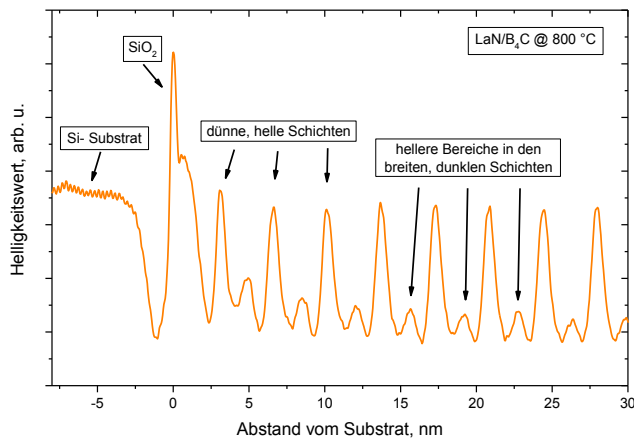


Abbildung 55: Helligkeitsprofil der TEM-Aufnahme (Abbildung 51) des bei 800 °C getemperten LaN/B₄C-Multilayers

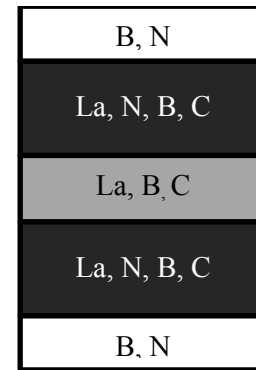


Abbildung 56: Schematischer Schichtaufbau einer Periode des LaN/B₄C-Multilayers nach Temperung bei 800 °C. Die Schichtdicken sind nicht skaliert.

Zu sehen sind die vielen intensiven Maxima, die den BN_z-Schichten zuzuordnen sind. Zwischen diesen sind kleine, lokale Helligkeitsmaxima zu erkennen, die eine Inhomogenität der Lanthan-haltigen Schichten in z-Richtung darstellen. Folgendes Modell, das in Abbildung 56 schematisch veranschaulicht wird, kann den Helligkeitsverlauf erklären: Bei Temperung diffundiert der Stickstoff aus den LaN-Schichten heraus in die Bor-haltigen Schichten, um dort B-N-Bindungen einzugehen. Dies geschieht allerdings nicht vollständig, sondern ein gewisser Teil des Stickstoffs verbleibt in den Lanthan-haltigen Schichten. Dieser ist dort allerdings nicht homogen verteilt, sondern hauptsächlich an den Grenzflächen zu den BN_z-Schichten und nicht in der Mitte der LaB_xC_y-Schichten zu finden. Dies ist mit dem EDX-Linienprofil (Abbildung 52) konsistent, das ebenfalls dort die Minima des Stickstoff-Signals aufzeigt. Im Hinblick auf die Helligkeitsunterschiede (Absorptionskontrast) sind die Dichten der Schichten entscheidend. Hier weist LaN mit $\rho = 6,8 \text{ g/cm}^3$ [98] eine deutlich höhere als Lanthan ($\rho = 6,15 \text{ g/cm}^3$ [97]) auf. Wenngleich diese sich durch die zusätzliche Durchmischung mit Kohlenstoff und Bor verringern, so liegt es doch nahe, dass Stickstoff-haltige Lanthan-Schichten höhere Dichten als Stickstoff-arme Bereiche erreichen. Die Bereiche der LaB_xC_y-Schichten, die nahe an den BN-Schichten liegen, enthalten vermutlich ebenfalls Stickstoff, was deren Dichte erhöht und damit zu einer dunkleren Abbildung im TEM führt. Der resultierende Helligkeitskontrast im TEM-Bild ist in Abbildung 56 zusammen mit dem entwickelten Schichtmodell nachempfunden. Da die genauen Stöchiometrien nicht ermittelt werden konnten, sind lediglich die in den Schichten vorkommenden Elemente angegeben.

7. Mechanische Schichtspannungen in Bor-basierten Multilayern

Für die Anwendung der EUV-Multilayerspiegel auf präzise geformten Optiken spielt die mechanische Verspannung der Schichten eine entscheidende Rolle. Abgesehen von möglicher spannungsinduzierter Delamination der Beschichtung, was die Optiken gänzlich unbrauchbar machen würde, stellen Spannungen weniger hundert MPa aufgrund der daraus hervorgehenden Abbildungsfehler ein Ausschlusskriterium für EUV-Lithographieoptiken dar. Demnach müssen die mechanischen Spannungen der Bor-basierten Multilayer im Folgenden untersucht und nach Möglichkeit Konzepte zur Verringerung derer entwickelt werden. Ein Teil der Ergebnisse ist ebenfalls im Rahmen der schon zuvor erwähnten Masterarbeit [122] entstanden.

7.1 Charakterisierung der Schichtspannung in ausgewählten Systemen

Die Verspannung der La/B₄C- und LaN/B₄C-Multilayer, auf deren optischen Eigenschaften bereits in Kap. 5.1 eingegangen worden ist und die in Kap. 6 auf ihre thermische Stabilität hin untersucht worden sind, soll nun charakterisiert werden. Die Ergebnisse der Spannungsanalyse, die auf einer Messung der Durchbiegung des Substrates, aus der die Verspannung (η) mithilfe der Stoney-Gleichung (24) berechnet werden kann, beruhen, sind in Abbildung 57 gezeigt. Ebenfalls wurde die Spannung einer etwa 20 nm dicken B₄C-Einzelschicht sowie einer jeweils ca. 10 nm dicken Lanthan- bzw. LaN-Schicht, die beide durch eine ebenso 10 nm dicke B₄C-Deckschicht geschützt werden mussten, untersucht und sind zum Vergleich dargestellt (zusätzlich eingefügte, türkise Balken). Für diese beiden wurde die durch die B₄C-Deckschicht hervorgerufene Verspannung herausgerechnet.

Zunächst geht aus den Ergebnissen hervor, dass sämtliche Beschichtungen hohe Druckspannungen aufweisen, wie es typisch für hochreflektierende Multilayer ist [25,65]. Der LaN/B₄C-Multilayer weist hier mit ca. -900 MPa eine fast doppelt so starke Verspannung wie der La/B₄C-Multilayer auf. Dieser wird von der B₄C-Einzelschicht, die eine Druckspannung von über -2 GPa aufweist, noch deutlich übertroffen.

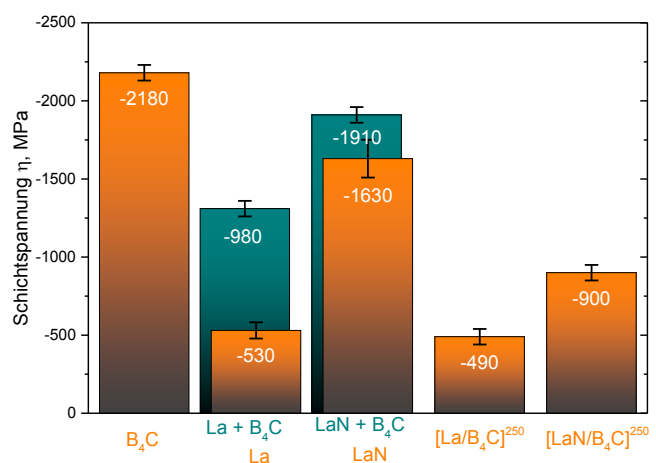


Abbildung 57: Druckverspannung einer Lanthan-, LaN und B₄C-Einzelschicht sowie eines La/B₄C- und eines LaN/B₄C- Multilayers nach der Beschichtung

Die Lanthan- und LaN-Einzelschicht spiegeln das Bild der jeweiligen Multilayer wider. Der zusätzliche Stickstoff in der LaN-Schicht erhöht die Druckspannungen ($\eta = (-1630 \pm 120)$ MPa) gegenüber der reinen Lanthan-Schicht ($\eta = (-530 \pm 50)$ MPa). Der hier angegebene Fehler rührt lediglich aus den Unsicherheiten der Messgrößen. Wenngleich der gemessene Trend signifikant ist, ist die angegebene Größe der Druckspannung in der Lanthan- oder LaN-Einzelschicht mit einem weiteren, quantitativ nicht zu bestimmenden Fehler behaftet: Die Dicke der Lanthan- und LaN-Schicht hat einen großen Einfluss auf deren Struktur (vgl. Abbildung 11 und Abbildung 17, (Kapitel 4)). Die hier untersuchten Einzelschichten unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Kristallinität, die großen Einfluss auf die mechanische Spannung hat, stark von denen, die im hochreflektierenden Multilayer zum Einsatz kommen. Letztere – also extrem dünne ($d \leq 2$ nm), amorphe Schichten – können allerdings nicht einzeln untersucht werden, da die durch sie hervorgerufene Verbiegung des Wafers zu klein ist, um daraus eine Schichtspannung zu bestimmen. Zusätzlich kommt hinzu, dass sämtliche Lanthan-haltigen Einzelschichten durch eine B₄C-Deckschicht vor Oxidation geschützt werden müssen. Die angegebene Spannung der beiden 10 nm dicken Einzelschichten wurde aus der jeweils gemessenen Waferkrümmung berechnet, wobei die Verbiegung des Substrates, die durch die obere B₄C-Schicht hervorgerufen wird, abgezogen worden ist. Die ursprünglich gemessene Verspannung dieser Zweischicht-Systeme ist durch die türkise Balken dargestellt. Dennoch entsteht unvermeidlich eine Grenzfläche zwischen beiden Materialien, die die Gesamtspannung beeinflusst. Deren Einfluss könnte minimiert werden, indem dickere Schichten genutzt werden. Dies würde allerdings den Einfluss der Struktur weiter vergrößern. Daher wurde hier als Kompromiss eine Schichtdicke von 10 nm gewählt.

Aufgrund der nicht fehlerfrei bestimmbar Werte der Schichtspannung für die Lanthan- und LaN-Einzelschicht, kann der Einfluss der Grenzflächen auf die Schichtspannung in den Multilayern nicht genau bestimmt werden. Dennoch können die Werte der Einzelschichten genutzt werden, um die Gesamtspannung der Multilayer ohne Grenzflächeneinfluss bei Kenntnis der B₄C- und Lanthan- bzw. LaN-Schichtdicken von 2,0 nm bzw. 1,4 nm abzuschätzen. Dies ergibt folgende Werte:

$$\text{La/B}_4\text{C-Multilayer:} \quad \eta = (-1490 \pm 130) \text{ MPa}$$

$$\text{LaN/B}_4\text{C-Multilayer:} \quad \eta = (-1950 \pm 190) \text{ MPa}$$

Diese liegen beide über dem jeweils experimentell gemessenen Spannungswert. Der große Unterschied zwischen Messung (Abbildung 57) und Berechnung weist auf einen Spannungsabbau an den Grenzflächen in beiden Multilayern hin. Die Diffusionsprozesse und chemischen Reaktionen an den Grenzflächen, die in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichtes ablaufen, können zu einem Abbau der Druckspannungen führen.

Der spannungsmindernde Einfluss der Grenzflächen kann ebenfalls in nebenstehender Abbildung 58 beobachtet werden. Diese zeigt die gemessene Druckspannung in verschiedenen LaN/B₄C-Multilayern, bei denen lediglich die Anzahl der Perioden variiert worden ist. Zu sehen ist die Abnahme der Druckspannung, je mehr Perioden abgeschieden wurden.

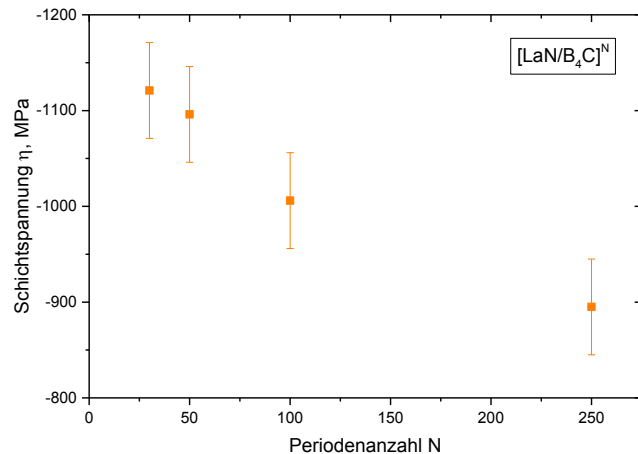


Abbildung 58: Druckspannung in LaN/B₄C-Multilayern (H = 3,4 nm, Γ = 0,4) verschiedener Periodenanzahlen

Im Gegensatz zur Verbiegung des Substrates, die mit zunehmender Schichtdicke bzw. Periodenanzahl ansteigt, ist die daraus bestimmte Spannung an sich schichtdickenunabhängig. Da dennoch in Abbildung 58 eine Korrelation zwischen der Anzahl der Perioden und der Druckspannung im Multilayer vorliegt, muss dies auf eine sich ändernde Struktur zurückzuführen sein. Bereits zuvor (Kap. 4) wurde eben dies für La/B₄C- sowie auch LaN/B₄C-Multilayer gezeigt. Die Untersuchung der Grenzflächenbreiten ergab eine Zunahme derer bei steigender Periodenanzahl. Da das Vorhandensein der Grenzflächen im Multilayer eine Abnahme der Schichtspannung zur Folge hat, legt eine Zunahme der Grenzflächenbreite eine Abnahme der Schichtspannung nahe. Dieser Mechanismus der Spannungsrelaxation in Bor-basierten Multilayern wird durch Abbildung 58 bestätigt.

Als Ursache für die hohen Druckspannungen in sämtlichen untersuchten Systemen ist die hohe Energie der Adatome während des Beschichtungsprozesses zu sehen. Da diese im Bereich mehrerer Elektronenvolt liegt, weisen die Atome eine ausreichende, kinetische Energie auf, um in kleine in der Schicht vorhandene Zwischenräume oder im Falle von kristallinen Bereichen auf Zwischengitterplätze zu gelangen. Dieses so genannte „shot-peening“ [126] ist vor allem für die höherenergetischen Bor- und Kohlenstoffadatome gegeben, woraus die besonders hohe Druckspannung der B₄C-Schichten (Abbildung 57) resultiert. Allerdings können hieraus auch die Druckspannungen in Lanthan- und LaN-Schichten entstehen. Der

große Unterschied zwischen beiden letzteren (deutlich höhere Druckspannung in der LaN-Schicht im Gegensatz zur Lanthan-Schicht) wurde auch bereits in [127] für Molybdän- und MoN_x -Einzelschichten beobachtet. Für steigenden Stickstoffgehalt nahm auch dort die Druckspannung signifikant zu. Dies kann mit dem Ionenbeschuss der Schicht während der Beschichtung erklärt werden, der im Falle von zusätzlichem Stickstoffeinlass größer ist. In [128] wurde der Ionenstrom für gesputterte TiO_x -Schichten detailliert untersucht. Im Gegensatz zu reinem Titan-Sputtern in Argon-Atmosphäre konnte bei der Abscheidung TiO_x -Schichten unter zusätzlicher Sauerstoffbeigabe zum Inertgas ein zum Teil deutlich höherer Ionenstrom zum Substrat gemessen werden. Im hier vorliegenden Fall von Lanthan- und LaN-Schichten kann dieser erhöhte Ionenstrom auf zusätzlichen Beschuss durch Stickstoff-Ionen zurückgeführt werden. Zusätzlich zu den Argon-Ionen im Plasma werden auch Stickstoff-Ionen auf das Lanthan-Target beschleunigt. Aufgrund ihrer verglichen mit Lanthan kleinen Masse ($M_{\text{La}} = 139 \text{ u}$, $M_{\text{N}} = 14 \text{ u}$) besteht die Möglichkeit der elastischen Rückstreuung am Lanthan-Target, sodass es zu einem zusätzlichen Beschuss hochenergetischer Stickstoff-Ionen auf das Substrat und die wachsende Schicht kommen kann, was zu den hohen Druckspannungen führt.

7.2 Temperaturinduzierte Spannungsänderungen

Es ist davon auszugehen, dass sich die Schichtspannung in den Systemen ändert, wenn diese erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden. Durch den Eintrag thermischer Energie werden Diffusions- und Umstrukturierungsprozesse angeregt, die zur Spannungsrelaxation führen können. Dies wurde bereits intensiv für Mo/Si- [63,66], aber auch für Mo/C- [129], W/Si- [129] oder Mo/ B_4C -Multilayer [25] sowie viele weitere untersucht. Hier sollen nun erste Untersuchungen an La/ B_4C - und LaN/ B_4C -Multilayern erfolgen. Exemplarisch ist in Abbildung 59 die Temperung eines LaN/ B_4C -Multilayers ($H = 3,4 \text{ nm}$, $\Gamma = 0,4$, $N = 50$) auf 250 °C dargestellt, wobei die Schichtspannung während des gesamten Aufheiz-, Halte- und Abkühlprozesses gemessen worden ist. Für das Aufheizen wurde eine Temperaturrampe von 1 K/min gewählt, die Spannung wurde minütlich *in situ* gemessen.

Für Temperaturen von unter 100 °C sind keine Spannungsänderungen nachweisbar. Erst ab höheren Temperaturen ($T \geq 100 \text{ °C}$) ist eine Abnahme der Druckspannungen im LaN/ B_4C -Multilayer zu beobachten, die zunächst linear mit steigender Temperatur fortschreitet.

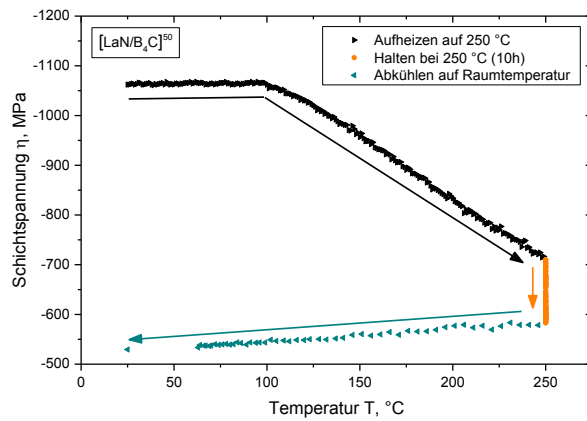


Abbildung 59: Entwicklung der Druckspannung eines LaN/B₄C-Multilayers ($H = 3,4$ nm, $N = 50$, $\Gamma = 0,4$) bei Temperung auf 250 °C (schwarz), beim anschließenden, 10-stündigen Halten auf 250 °C (orange) sowie dem Abkühlen auf Raumtemperatur. Auf Fehlerbalken von ± 50 MPa wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

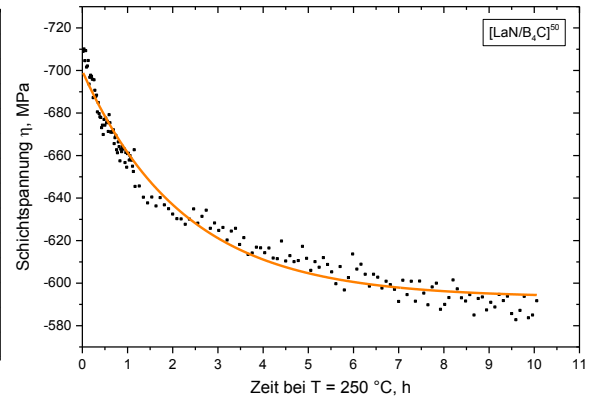


Abbildung 60: Zeitabhängige Abnahme der Druckspannung im LaN/B₄C-Multilayer bei 10 stündiger, isothermer Temperung bei 250 °C. Auf Fehlerbalken von ± 50 MPa wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

Nachdem die maximal mögliche Temperatur für *in situ* Messungen der Schichtspannung von 250 °C erreicht worden ist, wurde die Probe dieser Temperatur für weitere 10 h ausgesetzt. Abbildung 60 zeigt die Spannungsabnahme während dieser isothermen Prozessierung. Die Geschwindigkeit des Spannungsabbaus nimmt mit fortschreitender Zeit immer weiter ab, sodass nach etwa 10 h fast keine Änderungen mehr detektiert werden können. Der anschließende Abkühlvorgang geht mit einer weiteren Verringerung der Druckspannung einher, die auf unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Beschichtung und Si-Substrat zurückzuführen sind.

Da die Abkühlung ab Temperaturen von unter etwa 100 °C nicht mehr der vorgegebenen Abkühlrampe (5 K/min) folgen kann, aber dennoch jede Minute eine Spannungsmessung durchgeführt wird, kommt es zu der Verdichtung der Messpunkte kurz vor Prozessende. Die letzte Messung bei Raumtemperatur wurde erst nach mehrstündiger Abkühlung aufgenommen. Insgesamt verringerte sich die Druckspannung von anfangs $\eta = (-1060 \pm 50)$ MPa auf $\eta = (-530 \pm 50)$ MPa.

Um höhere Temperaturen zu erreichen, wurde der bereits in Kapitel 6 genutzte Vakuum-Temperofen verwendet. Die Spannungsmessungen konnten hier demnach nur noch *ex situ* nach dem Abkühlen der Proben durchgeführt werden. In Anlehnung an Kapitel 4 - 6 wurde die Schichtspannung des La/B₄C- und des LaN/B₄C-Multilayers (beide nach der Beschichtung: $H = 3,4$ nm, $\Gamma = 0,4$, $N = 250$) nach jeweils 10-stündiger Temperung auf bis zu 800 °C

untersucht. Diese Proben wurden bereits zuvor hinsichtlich Struktur, EUV-Reflektivität und thermischer Stabilität charakterisiert. Ebenfalls wurde eine B_4C -Einzelschicht von 20 nm Dicke getempert und vermessen. Abbildung 61 zeigt die Ergebnisse der Spannungsmessungen nach den verschiedenen Temperschritten für diese drei Systeme.

Wie bereits in Abbildung 57 zu sehen war, weisen alle hier untersuchten Schichten hohe Druckspannungen nach der Beschichtung auf. Bei Temperung verringern sich diese stetig und erreichen sogar positive Werte, was Zugspannungen in den Systemen zeigt. Die hierfür notwendigen Temperaturen unterschieden sich je nach untersuchter Schicht.

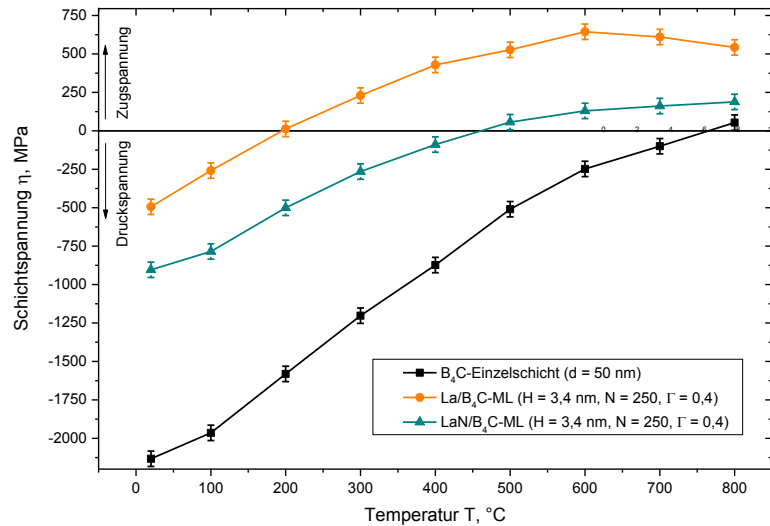


Abbildung 61: Temperaturinduzierte Veränderung der Schichtspannung in einem La/B_4C - und einem LaN/B_4C -Multilayer (anfangs $H = 3,4$ nm, $N = 250$, $\Gamma = 0,4$) bei Temperung bis zu 800 °C. Zusätzlich ist das Spannungsverhalten einer etwa 50 nm dicken B_4C -Einzelschicht gezeigt.

Die ca. 20 nm dicke B_4C -Einzelschicht weist eine über weite Temperaturbereiche nahezu lineare Abnahme ihrer Druckspannung auf. Erst nach $T = 800$ °C ist eine geringe Zugspannung von $\eta = (50 \pm 50)$ MPa messbar. Dies ist auf Diffusionsprozesse zurückzuführen, die durch die erhöhte Temperatur begünstigt werden. Den Atomen der Schicht wird durch diesen Energieeintrag die Möglichkeit gegeben, auf energetisch günstigere Plätze zu gelangen, wodurch der Spannungsabbau zu Stande kommt. Auch nach Temperung bei 800 °C konnte mittels XRD keine Kristallisation beobachtet werden, was aufgrund der hohen Schmelztemperatur von B_4C von 2350 °C [98] aber auch nicht zu erwarten war.

Ein ähnliches Verhalten ist für LaN/B_4C -Multilayer zu beobachten: Die anfängliche Druckspannung von etwa 1 GPa nimmt stetig ab. Ab $T = 500$ °C sind Zugspannungen im System messbar, die bei weiter steigender Temperatur leicht zunehmen. Der Spannungsabbau kann zu einem auf die zuvor an B_4C -Schichten beschriebenen Diffusionsprozesse in den Schichten und zum anderen auf Verbreiterung der Grenzflächen zurückzuführen sein, die bei erhöhten Temperaturen bereits in Kap. 6.2 nachgewiesen wurden und deren spannungsreduzierender Einfluss bereits zuvor diskutiert worden ist.

Ein merklich von diesen beiden Proben abweichendes Bild zeichnet der La/B₄C-Multilayer. Zwar zeigt auch dieser eine Abnahme der Druckspannungen (bis $T \leq 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$), die sich bei höheren Temperaturen ausbildende Zugspannung ist allerdings deutlich größer als in den anderen beiden Systemen. Bei $T = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht der La/B₄C-Multilayer mit $\eta = (640 \pm 50) \text{ MPa}$ das Maximum der Spannung, die sich für noch höhere Temperaturen wieder leicht verringert.

Dieses Verhalten kann im Hinblick auf die strukturellen Änderungen des Multilayers bei erhöhten Temperaturen (Kapitel 6.1) wie folgt erklärt werden: Zusätzlich zu den spannungsabbauenden Mechanismen, die auch im LaN/B₄C-Multilayer vorkommen, spielt die Entstehung und das Wachstum der LaB₆-Kristallite eine entscheidende Rolle. Es ist bekannt [30,67,130], dass das Vorhandensein von Kristalliten in der Schicht zu Zugspannungen führt. Insbesondere beim Kontakt von Körnern unterschiedlicher Orientierung entstehen Zugspannungen, da der zwischen den Körnern befindliche Raum nicht optimal ausgefüllt werden kann. Die durch polykristallines Wachstum von Schichten entstehende Zugspannung wurde bereits in Mo/Si-Multilayern [30] genutzt. Durch Variation der Molybdän-Schichtdicke und somit der Kristallitgröße konnte die Schichtspannung des Multilayers zwischen Druck- und Zugspannung eingestellt werden. Das Entstehen von LaB₆-Kristalliten stellt im hier untersuchten La/B₄C-Multilayer ebenfalls den Grund für die hohen auftretenden Zugspannungen dar. Auffällig ist, dass die LaB₆-Kristallite mittels XRD erst ab $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ nachgewiesen wurden, Zugspannungen aber schon bei $T > 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ entstehen. Dies kann auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein: Einerseits können schon bei Temperaturen von weniger als $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ LaB₆-Kristallite entstehen, wenngleich diese nicht mittels XRD nachweisbar waren. Dies ist auf deren noch zu kleine Größe und Anzahl zurückzuführen. Die wenigen Netzebenen der Kristallite, die in den Schichten vorhanden sind, sorgen nicht für ausreichende Intensität. Diese können also erst ab einer bestimmten Größe und Anzahl mittels Röntgenbeugung detektiert werden. Die Abnahme der gemessenen Zugspannungen für Temperaturen von über $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ kann mit der einsetzenden Koaleszenz der LaB₆-Kristallite erklärt werden. Da das Wachstum der Körner weiter zunimmt (siehe Abbildung 42, Kapitel 6.1) kann es zum Zusammenwachsen einiger kommen. Dies verringert deren Oberfläche und somit die resultierende Zugspannung.

Weiterhin entstehen geringe Zugspannungen nicht nur in diesem, sondern auch in den anderen beiden untersuchten Systemen. Dies kann auf unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat zurückzuführen sein. Aufgrund von irreversiblen

Umstrukturierungsprozessen bei hohen Temperaturen kann es beim Abkühlvorgang zur Ausbildung von neuen Spannungen kommen. Die Literaturwerte für die wichtigsten Materialien der untersuchten Schichten sind in Tabelle 16 angegeben. Für LaN konnten keine Daten in der Literatur gefunden werden.

Zu sehen ist, dass Silizium von allen Materialien die geringste thermische Expansion vollführt. Andererseits bedeutet dies, dass es sich im Gegensatz zu den Schichten beim Abkühlen weniger zusammenzieht, was zu Zugspannungen in der Beschichtung führen kann. Insbesondere Lanthan weist einen hohen Wert auf, was möglicherweise einen merklichen Beitrag zur gemessenen Zugspannung in diesem System beiträgt.

Tabelle 16: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten ausgewählter Materialien

Material	α @ 25 °C [$10^{-6}/\text{K}$]
Si	2,6 [131]
B ₄ C	3,2 [132]
La	12 [133]
LaB ₆	5,2* [134]

*: Berechnet aus in [134] angegebenem Volumenausdehnungskoeffizient.

Dieser Effekt kann auch die in der B₄C-Einzelschicht und dem LaN/B₄C-Multilayer gemessenen Zugspannungen begründen.

7.3 Spannungsreduktion in La/B₄C- und LaN/B₄C-Multilayern

Um die Beschichtungen auf präzisen EUV-Optiken anwenden zu können, müssen im Folgenden Verfahren zur Spannungsminimierung entwickelt werden. Wichtig ist, dass die hochreflektierenden Eigenschaften der Spiegel hierbei nicht verloren gehen. Aus der Literatur sind viele Wege bekannt, um die Spannung in verschiedenen Multilayern zu beeinflussen, von denen die wichtigsten bereits in Kapitel 2.3 vorgestellt wurden. Beispielfhaft seien noch einmal eine Variation des Gasdruckes während der Beschichtung [62,68] oder eine Änderung von Γ im Multilayer [63,65] genannt.

Die durch Variation der zuvor optimierten Beschichtungsparameter (Arbeitsdruck, Γ) hervorgerufenen Reflexionsverluste in La/B₄C- und LaN/B₄C-Multilayern stellten sich im Rahmen dieser Arbeit als zu hoch ($\Delta R > 10\%$) heraus, als dass dieses Verfahren hier Anwendung finden könnte. Andere Ansätze wie das Tempern der Schichten und die Nutzung von Kompensationsschichtsystemen mussten daher entwickelt werden.

7.3.1 Spannungsreduktion durch Tempern der Systeme

Eine häufig verwendete Möglichkeit zur Reduktion der Druckspannung in Multilayern stellt die nachträgliche Erwärmung des Systems dar [64–66]. Dieses Verfahren ist auch für die hier untersuchten, Bor-basierten Multilayer einsetzbar. Aus Abbildung 61 geht hervor, dass

Spannungsfreiheit in den Multilayern erreicht werden kann, wenn diese für 10 h auf 200 °C im Falle von La/B₄C- Multilayern bzw. etwa 450 °C bei LaN/B₄C-Multilayern erhitzt werden.

Diese Temperung geht mit einem unvermeidlichen EUV-Reflexionsverlust einher. Für den LaN/B₄C-Multilayer ist dieser nach 400 °C bereits in Abbildung 53 (Kapitel 6.2) gemessen worden und beträgt etwa 7 %, was in etwa auch für die Reflexionsverluste nach Temperung auf 450 °C angenommen werden kann. Die Reflektivität des La/B₄C-Multilayers verringerte sich durch das 10-stündige Tempern bei 200 °C um 5 %. Beide Systeme weisen also hohe Reflexionsverluste bei deren Temperung auf, sodass dieses Verfahren für viele Anwendungen wie der EUV-Lithographie, in denen hochreflektierende Spiegel notwendig sind, nicht genutzt werden kann. Für andere Einsatzgebiete, beispielsweise der Spektroskopie oder für Synchrotronoptiken, wo derartige Reflexionsverluste in Kauf genommen werden können, kann dieses Verfahren zur Spannungsminimierung durchaus Anwendung finden.

7.3.2 Spannungsreduktion durch Kompensationsschichtsysteme

Statt der Nutzung einer Temperung, einer Variation der Abscheideparameter oder des Multilayerdesigns, die sämtlich mit Reflexionsverlusten einhergehen, können auch Kompensationsschichten zwischen Substrat und dem hochreflektierenden Multilayer aufgebracht werden. Die Idee hier ist, unter dem druckverspannten Multilayer eine zugverspannte Beschichtung aufzubringen, sodass das Produkt aus Spannung und Schichtdicke in beiden betragsgleich, aber entgegengesetzt gerichtet ist. Dies ist schematisch in nachfolgender Abbildung 62 gezeigt:

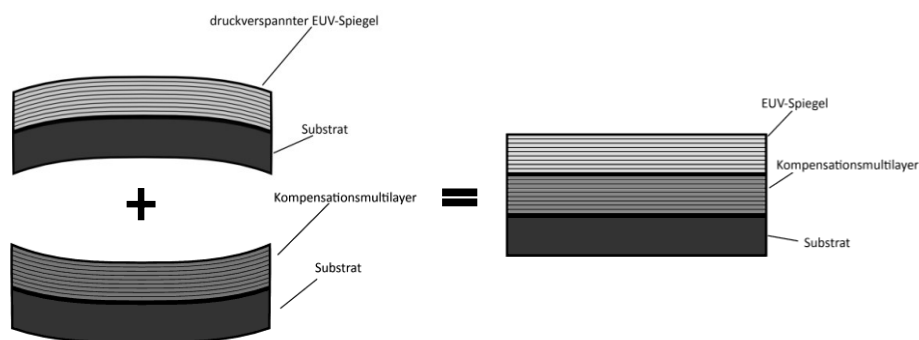


Abbildung 62: Schematische Darstellung eines schichtspannungskompensierten Systems, das aus zugverspanntem Kompensations- und druckverspanntem, hochreflektierenden Bor-basierten EUV-Multilayer besteht [122]

Die Herausforderung hierbei besteht darin, eine zugverspannte Beschichtung zu realisieren, deren Oberfläche glatt genug ist, um sie für die anschließende Abscheidung eines

hochreflektieren EUV-Spiegels zu nutzen. Bisher werden hierfür meist Cr/Sc-Multilayer genutzt, aber auch in Mo/Si-Spiegeln können hohe Zugspannungen entstehen, ohne dass die Oberflächenrauigkeit erheblich ansteigt [30]. Vorteilhaft ist es, wenn Kompensationsmultilayer und EUV-Spiegel aus denselben Materialien bestehen, da dies die Herstellung des Gesamtsystems in einer Beschichtungsanlage mit nur wenigen Targets in einem Prozess ermöglicht, ohne dass das Vakuum zwischen den Beschichtungen gebrochen werden muss.

Aus den vorherigen Untersuchungen (Abbildung 61) geht hervor, dass hohe Zugspannungen in La/B₄C-Multilayern entstehen, die bei 600 °C getempert worden sind. Diese könnten somit als Kompensationsschicht dienen, wenn deren Oberflächenrauigkeit gering genug ist. Um dies zu untersuchen, sind AFM-Aufnahmen der Oberfläche der La/B₄C-Multilayer nach verschiedenen Temperschritten durchgeführt worden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 17.

Obwohl sich in dem untersuchten La/B₄C-Multilayer bei Temperung auf 400 °C einige, wenige Nanometer große LaB₆-Kristallite bildeten, die bei weiter erhöhten Temperaturen sogar noch weiter anwuchsen (Abbildung 42 (Kapitel 6.1)), wirkte sich dies offenbar nicht auf die Oberflächenrauigkeit des Multilayers aus. Es gibt keine Korrelation zwischen Temperatur und der Oberflächenrauigkeit, die innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt.

Tabelle 17: Mittels AFM gemessene Oberflächenrauigkeiten des La/B₄C-Multilayers nach Beschichtung und Temperung auf 400 °C bzw. 800 °C

T [°C]	σ_{AFM} [nm]
25	0,24 ± 0,02
400	0,25 ± 0,02
800	0,22 ± 0,02

Die etwa 3 nm dicke B₄C-Deckschicht scheint die durch die Kristallite möglicherweise hervorgerufene Rauigkeit ausgleichen zu können. Aufgrund der moderaten Oberflächenrauigkeit des getemperten, zugverspannten La/B₄C-Multilayers kann dieser als Kompensationssystem für einen ungetemperten, druckverspannten, hochreflektierenden LaN/B₄C-Multilayer dienen. In einem ersten Experiment sollte nun noch die prinzipielle Wirksamkeit dieser Schichtanordnung evaluiert werden. Ein hochreflektierender LaN/B₄C-Multilayer wurde also auf einen für 10 h bei 600 °C getemperten La/B₄C-Multilayer abgeschieden. Die Ergebnisse der EUV-Reflexionsmessungen sind in Abbildung 63 gezeigt.

Die hohe Druckspannung des LaN/B₄C-Multilayers von fast -1 GPa konnte durch den getemperten La/B₄C-Multilayer auf lediglich (-320 ± 50) MPa verringert werden. Aufgrund der im Gegensatz zu einem Si-Substrat ($\sigma_{\text{Si-Sub.}} = (0,14 \pm 0,02)$ nm) höheren Rauigkeit des zugverspannten La/B₄C-Multilayers ($\sigma_{\text{La/B}_4\text{C}} = (0,22 \pm 0,02)$ nm) treten geringe Reflexionsverluste im darüber liegenden LaN/B₄C-Multilayer auf.

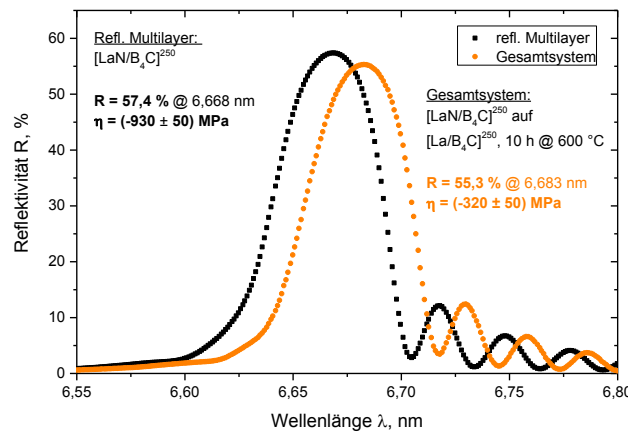


Abbildung 63: EUV-Reflexionsmessung des spannungskompensierten Systems ($[\text{La/B}_4\text{C}]^{250}$, 10 h @ 600 °C + $[\text{LaN/B}_4\text{C}]^{250}$, orange) sowie des hochreflektierenden LaN/B₄C-Multilayers (schwarz) als Referenz

Diese betragen, wie aus dem Vergleich mit dem unkompensierten System (schwarze Kurve) hervorgeht, etwa 2 %. Zusätzlich ist eine leichte spektrale Verschiebung des Peaks zu sehen, die allerdings darauf zurückzuführen ist, dass beide Proben während der Beschichtung nicht an der gleichen Stelle liegen konnten, sodass Inhomogenitäten in der lokalen Beschichtungsrate zu verschiedenen Periodendicken der beiden LaN/B₄C-Multilayer führten. Wenngleich in diesem Versuch die Spannung des Gesamtsystems noch nicht vollkommen ausgeglichen werden konnte, zeigt er die prinzipielle Anwendbarkeit dieses Verfahrens. Durch eine Erhöhung der Periodenzahl des Kompensationsschichtsystems kann eine höhere Vorverbiegung des Substrates erreicht werden, sodass hier nahezu spannungsfreie Gesamtsysteme möglich sein sollten, ohne dass größere Reflexionsverluste zu erwarten sind.

Dennoch stellt das Tempern der EUV-Optiken für einige Anwendungen ein Problem dar, da es zur Vorformung der hochpräzise geformten Substrate unter zu großer thermischer Belastung und damit zu Abbildungsfehlern der Optik kommen kann. Eine Möglichkeit, die starke Erhitzung des Substrates zu verhindern, stellt die Technik des sogenannten „Flash lamp annealings“ dar [135,136]. Durch Blitzlampen kann hiermit die Beschichtung der Optik geheizt werden, ohne dass es zum Eintrag großer thermischer Energien in das Substrat kommt, da die zugeführte Strahlung sehr oberflächennah (einige Mikrometer) absorbiert wird. Somit stellt dies möglicherweise ein Verfahren dar, die hier entwickelten Methoden zur Spannungskompensation, die eine Temperung der Schicht beinhalten, auch in Zukunft in präzise geformten Optiken einzusetzen.

8. Zusammenfassung

Um den stetig steigenden Anforderungen an schnellere und kostengünstigere Mikrochips weiter folgen zu können, müssen die lithographischen Verfahren, mit denen diese produziert werden, stets weiter verbessert werden. Im Rahmen der Forschung an der nächsten Generation der EUV-Lithographie befasste sich diese Arbeit mit der Herstellung und Untersuchung der hierfür notwendigen Multilayerspiegel, die höchstmögliche Reflektivität bei 6,7 nm, hohe thermische Stabilität sowie minimale Schichtspannungen aufweisen müssen.

Da die experimentell erreichbare Reflektivität der Multilayer stark von der Morphologie der dünnen Schichten und Grenzflächen abhängt, wurden diese in La/B₄C- sowie LaN/B₄C-Multilayern zunächst detailliert untersucht. Die Kombination verschiedener Methoden (XRR, XRD, TEM, XPS, AFM) ermöglichte es, das folgende Bild zu entwickeln:

Eine Asymmetrie der Grenzflächen in La/B₄C-Multilayern einer Periodendicke von $H = 3,4$ nm konnte ermittelt werden. Durch die Auswertung von hochauflösenden TEM-Aufnahmen wurde diese Asymmetrie ohne Zugrundelegung eines Simulationsmodells bestimmt, was in bisherigen Untersuchungen, wo oft XRR- und EUVR-Fits genutzt wurden [16,20], so nicht gelang. Die Grenzfläche, bei der B₄C auf Lanthan wächst, stellte sich hierbei als die breitere heraus, was dann durch XRR-Fits bestätigt werden konnte. Dies ist u. a. auf raues Wachstum der Lanthan-Schichten, chemische Reaktionen zwischen Lanthan, Bor und Kohlenstoff sowie das ballistische Eindringen der energiereichen Bor- und Kohlenstoffatome in die Lanthan-Schichten während des B₄C-Beschichtungsprozesses zurückzuführen. Dies äußerte sich auch in der Dichte der Lanthan-Schichten: Diese lag mit $\rho \approx 5,5 \text{ g/cm}^3$ deutlich unter dem Literaturwert für das Volumenmaterial, was auf eine Inkorporation von Bor- und Kohlenstoffatomen sowie die Bildung von amorphen Lanthanborid-Verbindungen (LaB₆) schließen ließ. Für Schichtdicken von $d \leq 2,0$ nm wiesen sowohl die Lanthan- und B₄C-Schichten sowie die Grenzflächenbereiche keine Kristallinität auf.

Die untersuchten LaN/B₄C-Multilayer ($H = 3,4$ nm) zeigten sich ebenfalls röntgenamorph, wiesen aber im Vergleich zu La/B₄C-Multilayern geringfügig schmalere Grenzflächen auf. Ebenso ist die Asymmetrie der Grenzflächenbreiten kleiner. Für die LaN-Schichten konnte eine höhere Dichte ($\rho \approx 6,3 \text{ g/cm}^3$) als die der Lanthan-Schichten gemessen werden, die zudem näher am Literaturwert liegt. Aufgrund der chemischen Passivierung Lanthans durch Stickstoff sinkt dessen chemische Reaktivität, sodass es zur verringerten Bildung amorpher Lanthanborid-Verbindungen an den Grenzflächen kommt.

Diese strukturellen Unterschiede spiegeln sich auch in den optischen Eigenschaften im BEUV-Spektralbereich bei 6,7 nm wider: Der optimierte LaN/B₄C-Multilayer erreichte mit 58,1 % ($\lambda = 6,65$ nm, AOI = 10°) eine deutlich höhere EUV-Reflektivität als der La/B₄C-Multilayer (R = 51,1 %). Dies konnte auf die schmalere Grenzflächen und den größeren optischen Kontrast in diesem System zurückgeführt werden.

Weitere Reflexionssteigerungen von bis zu 5 % waren durch den Übergang von LaN/B₄C- zu LaN/B-Multilayern zu erwarten, da dieses Material eine geringere Absorption bei 6,7 nm und einen höheren optischen Kontrast zu LaN aufweist. Zunächst erfolgte hierfür die Entwicklung einer neuen Technologie zur Abscheidung der Bor-Schichten (B_{2at%}C) mittels DC-Magnetronspütern. Entgegen den Erwartungen zeigten sich signifikante Reflexionsverluste des LaN/B_{2at%}C-Multilayers (R = 54,4 %, $\lambda = 6,65$ nm). Dies konnte mittels XRR- und EUVR-Simulationen erklärt werden: Erstmals erfolgte ein genauer Vergleich der Strukturen eines LaN/B₄C- und LaN/B_{2at%}C-Multilayers. Es stellte sich heraus, dass im Letzteren deutlich verbreiterte Grenzflächen verglichen mit dem LaN/B₄C-Multilayer vorliegen, was bisher nicht demonstriert worden ist. Es wurde gezeigt, dass dies nicht durch unterschiedliches Wachstum der B_{2at%}C- und B₄C-Schichten zu begründen ist, sondern auf erhöhte Interdiffusion und chemische Reaktivität von B_{2at%}C mit LaN zurückzuführen ist.

Um die EUV-Reflektivität zu steigern, sind die gewonnenen Erkenntnisse der Strukturen der verschiedenen Multilayer – die geringe Absorption der B_{2at%}C-Schichten bei 6,7 nm mit den schmalere Grenzflächen im LaN/B₄C-System – kombiniert worden, was einen neuen Ansatz zur Steigerung der Reflektivität darstellt. Hierzu wurde ein LaN/B_{2at%}C-Multilayer mit etwa 0,5 nm dicken B₄C-Barrierschichten an beiden Grenzflächen hergestellt. Dieser Spiegel wies mit einer EUV-Reflektivität von 60,3 % ($\lambda = 6,65$ nm, AOI = 10°) den besten in dieser Arbeit erreichten Reflexionswert auf und ordnet sich somit nahe der oberen Grenze anderer, bisher veröffentlichter Reflektivitäten bei 6,7 nm ein [16–19].

Die thermische Stabilität des La/B₄C- und LaN/B₄C-Multilayers wurde ebenfalls im Temperaturbereich bis 800 °C untersucht. Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass es im La/B₄C-System bei steigenden Temperaturen zur Zunahme der Grenzflächenbreiten kommt, woraus EUV-Reflexionsverluste folgten. Der Nachweis von LaB₆-Kristalliten ab $T \geq 400$ °C begründete die gemessene Abnahme der Periodendicke des Multilayers sowie die steigende Grenzflächenrauigkeit. Nach 10-stündiger Temperung bei 800 °C transformierte sich die Struktur in die eines LaB₆/C-Multilayers. Der LaN/B₄C-Multilayer erwies sich hinsichtlich der EUV-Reflektivität als stabiler gegenüber thermischer Belastung. Die Zunahme der

Periodendicke konnte mit der verstärkten Bildung amorpher Bornitride erklärt werden. Im Gegensatz zum La/B₄C-Multilayer bildeten sich trotz der stark erhöhten Temperaturen keine Kristallite aus. Diese Untersuchung erweitert die bisherigen Ergebnisse zu getemperten La/B- und LaN/B-Multilayern [26] in einem deutlich größeren Temperaturbereich und liefert für beide Systeme ein konsistentes Modell, das die Änderungen der optischen Eigenschaften durch strukturelle Umwandlungen der Multilayer erklärt.

Die mechanische Schichtspannung, die einen wichtigen Punkt für die Anwendbarkeit der Beschichtungen auf großen, präzise geformten EUV-Optiken darstellt, wurde in diesen beiden Systemen ebenfalls charakterisiert, wozu bislang keine veröffentlichten Untersuchungen existieren. Sämtliche Bor-basierte Multilayer sowie Einzelschichten der Materialien wiesen hohe Druckspannungen (bis zu 2,1 GPa) auf, die mit der hohen Energie der Teilchen während der Beschichtung begründet werden konnten. Es wurde gezeigt, dass die Grenzflächen in diesen Multilayern einen spannungsreduzierenden Einfluss ausüben. Durch Temperung der Schichten gelang es, die Druckspannungen sukzessive abzubauen. Einzig der La/B₄C-Multilayer bildete hierbei Zugspannungen von bis zu etwa 650 MPa aus. Diese korrelierten mit den LaB₆-Kristalliten, die in diesem Multilayer für erhöhte Temperaturen nachgewiesen werden konnten und für die entstehenden Zugspannungen verantwortlich sind. Dieses Erkenntnis konnte genutzt werden, um spannungskompensierte Schichtsysteme zu designen und herzustellen. In einem ersten Versuch wurde ein getemperter und damit zugverspannter La/B₄C-Multilayer unter einem hochreflektierenden LaN/B₄C-Multilayer genutzt, um dessen Druckspannung auszugleichen. Während die Schichtspannung hier auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Wertes reduziert werden konnte, sind lediglich geringe EUV-Reflexionsverluste von 2 % aufgetreten. Durch eine weitere Optimierung der Schichtdicken und Periodenzahlen sollte Spannungsfreiheit erreichbar sein, ohne die optische Performance der Spiegel weiter zu verringern. Diese Ergebnisse können die Grundlage für anschließende Forschungen darstellen, in denen die Schichtspannung in hochreflektierenden Bor-basierten Multilayern weiter verringert wird.

In zukünftigen Untersuchungen, die Reflexionssteigerungen der Bor-basierten Multilayer zum Ziel haben, sollten weitere Barrierematerialien evaluiert und charakterisiert werden. Beispielsweise bietet sich hier die Nutzung von Kohlenstoffbarrieren im LaN/B_{2at%C}-Multilayer an, die bereits in La/B₄C-Multilayern positive Resultate zeigten [17]. Möglicherweise gelingt es durch diese oder andere Barrieren ebenfalls, die thermische Stabilität zu steigern, da temperaturinduzierte Diffusionsprozesse stärker gehemmt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore: *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics 38 (8), 114 – 117, 1965.
- [2] R. K. Cavin, P. Lugli, V. V. Zhirnov: *Science and Engineering Beyond Moore's Law*. Proceedings of the IEEE 100, 1720 – 1749, 2012.
- [3] E. Abbe: *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung*. Archiv für mikroskopische Anatomie 9 (1), 413 – 468, 1873.
- [4] M. E. Preil: *Patterning Challenges in the sub-10 nm Era*. Optical Microlithography XXIX, Proceedings of SPIE 9780, 978002 1 – 8, 2016.
- [5] C. Smeets: *EUV Lithography Industrialization Progress*, EUVL Symposium Hiroshima, 2016.
- [6] A. Pirati, R. Peeters, D. Smith, S. Lok, M. van Noordenburg, R. van Es, E. Verhoeven, H. Meijer, A. Minnaert, J.-W. van der Horst, H. Meiling, J. Mallmann, C. Wagner, J. Stoeldraijer, G. Fisser, J. Finders, C. Zoldesi, U. Stamm, H. Boom, D. Brandt, D. Brown, I. Fomenkov, M. Purvis: *EUV lithography performance for manufacturing: status and outlook*. Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography VII, Proceedings of SPIE 9776, 97760A 1 – 15, 2016.
- [7] B. Turkot, S. L. Carson, A. Lio, T. Liang, M. Phillips, B. McCool, E. Stenehjem, T. Crimmins, G. Zhang, S. Sivakumar: *EUV Progress Toward HVM Readiness*. Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography VII, Proceedings of SPIE 9776, 977602 1 – 9, 2016.
- [8] V. Banine, A. Yakunin, D. Glushkov: *Next generation EUV lithography: Challenges and opportunities*. International Workshop on Extreme Ultraviolet Sources, Dublin, 2010.
- [9] S. S. Churilov, R. R. Kildiyarova, A. N. Ryabtsev, S. V. Sadovsky: *EUV spectra of Gd and Tb ions excited in laser-produced and vacuum spark plasmas*. Physica Scripta 80, 045303 1 – 6, 2009.
- [10] T. W. Barbee: *Multilayers for x-ray optics*. Optical Engineering 25 (8), 898 – 915, 1986.

- [11] J. R. Freeman, R. W. Coons, S. S. Harilal, S. M. Hassan, A. Hassanein: *Effects of pre-pulses on extreme ultraviolet conversion efficiency in laser-produced tin plasmas*. IEEE International Conference on Plasma Science, 61284, 2011.
- [12] T. Sizyuk, A. Hassanein: *Optimum Pre-pulsing and Target Geometry of LPP for Efficient EUV and BEUV Sources*. Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography VI, Proceedings of SPIE 9422, 94220G 1–7, 2015.
- [13] K. Kasahara, V. Kosma, J. Odent, H. Xu, M. Yu, E. P. Giannelis, C. K. Ober: *Recent progress in nanoparticle photoresist development for EUV lithography*. Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography VII, Proceedings of SPIE 9776, 977604 1 – 6, 2016.
- [14] H. Enkisch, S. Müllender, M. Endres: *Deflection Mirror and Projection Exposure Apparatus for Microlithography Comprising Such a Deflection Mirror*. US Patent, US 2014/0022525 A1, 2014.
- [15] I. A. Makhotkin, E. Zoethout, E. Louis, A.M. Yakunin, S. Müllender, F. Bijkerk: *Spectral properties of La/B-based multilayer mirrors near the boron K absorption edge*. Optics Express 20 (11) 11778 – 11786, 2012.
- [16] I. A. Makhotkin, E. Zoethout, R. Van De Kruijs, S. N. Yakunin, E. Louis, A. M. Yakunin, V. Banine, S. Müllender, F. Bijkerk: *Short period La/B and LaN/B multilayer mirrors for ~ 6.8 nm wavelength*. Optics Express 21 (24), 1610 – 1619, 2013.
- [17] N. I. Chkhalo, S. Künstner, V. N. Polkovnikov, N. N. Salashchenko, F. Schäfers, S. D. Starikov: *High performance La/B₄C multilayer mirrors with barrier layers for the next generation lithography*. Applied Physics Letters 102, 011602 1 - 3, 2013.
- [18] Y. Platonov, J. Rodriguez, M. Kriese, E. Gullikson, T. Harada, T. Watanabe, H. Kinoshita: *Multilayers for next generation EUVL at 6.Xnm*. EUV and X-Ray Optics: Synergy between Laboratory and Space II, Proceedings of SPIE 8076, 80760N 1 – 9, 2011.
- [19] D. S. Kuznetsov, A. E. Yakshin, J. M. Sturm, R. W. E. van de Kruijs, E. Louis, F. Bijkerk: *High-reflectance La/B-based multilayer mirror for 6.x nm wavelength*. Optics Letters 40 (16), 3778 – 3781, 2015.
- [20] S. S. Andreev, M. M. Barysheva, N. I. Chkhalo, S. A. Gusev, A. E. Pestov, V. N. Polkovnikov, D. N. Rogachev, N. N. Salashchenko, Y. A. Vainer, S. Y. Zuev: *Multilayer*

- X-ray mirrors based on La/B₄C and La/B₉C*. Technical Physics 55 (8), 1168 – 1174, 2010.
- [21] D. S. Kuznetsov, A. E. Yakshin, J. M. Sturm, R. W. E. van de Kruijs, F. Bijkerk: *Structure of high-reflectance La/B-based multilayer mirrors with partial La nitridation*. AIP Advances 6, 115117 1 – 9, 2016.
- [22] H. Shin, J. R. Sporre, R. Raju, D. N. Ruzic: *Reflectivity degradation of grazing-incident EUV mirrors by EUV exposure and carbon contamination*. Microelectronic Engineering 86, 99 – 105, 2009.
- [23] H. Shin, R. Raju, D. N. Ruzic: *Remote plasma cleaning of Sn from an EUV collector mirror*. Alternative Lithographic Technologies, Proceedings of SPIE 7271, 727131 1 – 8, 2009.
- [24] J. P. Allain, A. Hassanein, M. Nieto, V. Titov, P. Plotkin, E. Hinson, Bryan J. Rice, R. Bristol, D. I. Rokusek, W. Lytle, B. J. Heuser, M. M. C. Allain, H. Ju, C. Chrobak: *Erosion and Degradation of EUV Lithography Collector Mirrors under Particle Bombardment*. Emerging Lithographic Technologies IX, Proceedings of SPIE 5751, 1110 – 1117, 2005.
- [25] M. Barthelmess, S. Bajt: *Thermal and stress studies of normal incidence Mo/B₄C multilayers for a 6.7 nm wavelength*. Applied Optics 50 (11), 1610 – 1619, 2011.
- [26] S. L. Nyabero, R. W. E. van de Kruijs, A. E. Yakshin, I. A. Makhotkin, J. Bosgra, F. Bijkerk: *Diffusion-induced structural changes in La/B-based multilayers for 6.7-nm radiation*. Journal of Micro/Nanolithography MEMS MOEMS 13 (1), 013014 1 - 5, 2014.
- [27] T. Bottger, D. C. Meyer, P. Paufler, S. Braun, M. Moss, H. Mai, E. Beyer: *Thermal stability of Mo/Si multilayers with boron carbide interlayers*. Thin Solid Films 444, 165 – 173, 2003.
- [28] T. Feigl, H. Lauth, S. Yulin, N. Kaiser: *Heat resistance of EUV multilayer mirrors for long-time applications*. Microelectronic Engineering 57 – 58, 3 – 8, 2001.
- [29] N. Benoit: *Radiation Stability of EUV Multilayer Mirrors*. Dissertation, Friedrich Schiller Universität Jena, 2007.

-
- [30] S. S. Andreev, N. N. Salashchenko, L. A. Suslov, A. N. Yablonsky, S. Y. Zuev: *Stress reduction of Mo/Si multilayer structures*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 470, 162 – 167, 2001.
- [31] E. Spiller: *Soft X-Ray Optics*. SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, Washinton, 1994.
- [32] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis: *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E=50\text{--}30000\text{ eV}$, $Z=1\text{--}92$* . Atomic Data and Nuclear Data 54, 181 – 342, 1993.
- [33] E. M. Gullikson: *CXRO Database, X-Ray Interactions With Matter*. http://henke.lbl.gov/optical_constants/, 2017.
- [34] I. Jimenez, D. G. J. Sutherland, T. van Buuren, J. A. Carlisle, L. J. Terminello, F. J. Himpsel: *Photoemission and x-ray-absorption study of boron carbide and its surface thermal stability*. Physical Review B 57 (20), 13167 – 13174, 1998.
- [35] G. Koppelman: *Zur Theorie der Wechselschichten aus schwachabsorbierenden Substanzen und ihre Verwendung als Interferometerspiegel*. Annalen der Physik 7, 388 – 396, 1960.
- [36] E. Spiller: *Low-Loss Reflection Coatings Using Absorbing Materials*. Applied Physics Letters 20, 365 – 367, 1972.
- [37] W. H. Bragg, W. L. Bragg: *The Reflection of X-rays by Crystals*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A 88 (605), 428 – 438, 1913.
- [38] A. E. Rosenbluth: *Computer search for layer materials that maximize the reflectivity of X-ray multilayers*. Revue de Physique Appliquée 23, 1599 – 1621, 1988.
- [39] A. V. Vinogradov, B.Y. Zeldovich: *X-ray and far uv multilayer mirrors: principles and possibilities*. Applied Optics 16, 89 – 93, 1977.
- [40] T. E. Madey, N. S. Faradzhev, B. V. Yakshinskiy, N. V. Edwards: *Surface phenomena related to mirror degradation in extreme ultraviolet (EUV) lithography*. Applied Surface Science 253, 1691 – 1708, 2006.
- [41] R. Müller, S. Yulin, P. Naujok, N. Kaiser, A. Tünnermann: *Optical properties and oxidation resistance of different transition metals for soft X-ray and EUV applications*. Thin Solid Films 624, 1 – 6, 2017.

- [42] D. G. Stearns: *X-ray scattering from interfacial roughness in multilayer structures*. Journal of Applied Physics 71, 4286 – 4298, 1992.
- [43] D. L. Windt: *IMD—Software for modeling the optical properties of multilayer films*. Computers in Physics 12 (4), 360 – 370, 1998.
- [44] K. Stoev, K. Sakurai: *Recent Theoretical Models in grazing Incidence X-ray Reflectometry*. The Rigaku Journal 14 (2), 22 - 37, 1997.
- [45] M. Trost: *Light scattering and roughness properties of optical components for 13.5 nm*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2015.
- [46] S. Schröder: *Light scattering of optical components at 193 nm and 13.5 nm*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2008.
- [47] C. Michaelsen, J. Wiesmann, R. Bormann, C. Nowak, C. Dieker, S. Hollensteiner, W. Jäger: *Multilayer mirror for x rays below 190 eV*. Optics Letters 26 (11) 792 – 794, 2001.
- [48] J.-M. André, P. Jonnard, C. Michaelsen, J. Wiesmann, F. Bridou, M.-F. Ravet, A. Jerome, F. Delmotte, E. O. Filatova: *La/B₄C small period multilayer interferential mirror for the analysis of boron*. X-Ray Spectrometry 34, 203 – 206, 2005.
- [49] Y. Platonov, L. Gomez, D. Broadway: *Status of small d-spacing X-ray multilayer development at Osmic*. X-Ray Mirrors, Crystals, and Multilayers II, Proceedings of SPIE 4782, 152 – 159, 2002.
- [50] P. A. Kearney, J. M. Slaughter, C. M. Falco: *Materials for multilayer x-ray optics at wavelengths below 100Å*. Optical Engineering 30 (8), 1076 - 1080, 1991.
- [51] D. G. Stearns, R. S. Rosen, S. P. Vernon: *Normal-incidence x-ray mirror for 7 nm*. Optics Letters 16 (16), 1283 – 1285, 1991.
- [52] A. F. Jankowski, P. L. Perry: *Characterization of Mo/B₄C multilayers*. Thin Solid Films 206, 365 – 368, 1991.
- [53] P. N. Rao, S. K. Rai, M. Nayak, G. S. Lodha: *Stability and normal incidence reflectivity of W/B₄C multilayer mirror near the boron K absorption edge*. Applied Optics 52 (25) 6126 – 6130, 2013.

- [54] T. Tsarfati, R. W. E. van de Kruijs, E. Zoethout, E. Louis, F. Bijkerk: *Reflective multilayer optics for 6.7 nm wavelength radiation sources and next generation lithography*. Thin Solid Films 518 1365 – 1368, 2009.
- [55] T. Tsarfati, R. W. E. van de Kruijs, E. Zoethout, E. Louis, F. Bijkerk: *Nitridation and contrast of B₄C/La interfaces and X-ray multilayer optics*. Thin Solid Films 518, 7249 – 7252, 2010.
- [56] M. N. Drozdov, Y. N. Drozdov, N. I. Chkhalo, V. N. Polkovnikov, N. N. Salashchenko, P. A. Yunin, V. V. Roddatis, A. Tolstogouzov: *The role of ultra-thin carbon barrier layers for fabrication of La/B₄C interferential mirrors: Study by time-of-flight secondary ion mass spectrometry and high-resolution transmission electron microscopy*. Thin Solid Films 577, 11 – 16, 2015.
- [57] H. Jiang, Z. Wang, J. Zhu: *Interface characterization of B₄C-based multilayers by X-ray grazing-incidence reflectivity and diffuse scattering*. Journal of Synchrotron Radiation 20, 449 – 454, 2013.
- [58] H. Takenaka, H. Ito, T. Haga, T. Kawamura: *Design and fabrication of highly heat-resistant Mo/Si multilayer soft X-ray mirrors with interleaved barrier layers*. Journal of Synchrotron Radiation 5, 708–710, 1998.
- [59] S. Yulin, F. Schaefer, T. Feigl, N. Kaiser: *High - performance Cr/Sc multilayers for the soft X-ray range*. Advances in Mirror Technology for X-Ray, EUV Lithography, Laser, and Other Applications, Proceedings of SPIE 5193, 172 – 176, 2004.
- [60] S. Yulin, N. Benoit, T. Feigl, N. Kaiser: *Interface-engineered EUV multilayer mirrors*. Microelectronic Engineering 83, 692 – 694, 2006.
- [61] S. Braun, H. Mai, M. Moss, R. Scholz, A. Leson, *Mo/Si Multilayers with Different Barrier Layers for Applications as Extreme Ultraviolet Mirrors*. Japanese Journal of Applied Physics 41, 4074 – 4081, 2002.
- [62] M. Niibe, H. Nii, Y. Sugie: *Stress Changes and Stability of Sputter-Deposited Mo/B₄C Multilayer Films for Extreme Ultraviolet Mirrors*. Japanese Journal of Applied Physics 41, 3069 – 3075, 2002.
- [63] P. B. Mirkarimi: *Stress, reflectance, and temporal stability of sputter-deposited Mo/Si and Mo/Be multilayer films for extreme ultraviolet lithography*. Optical Engineering 38 (7), 1246 – 1259, 1999.

- [64] T. Feigl, S. Yulin, T. Kuhlmann, N. Kaiser: *Damage Resistant and Low Stress EUV Multilayer Mirrors*. Japanese Journal of Applied Physics 41, 4082–4085, 2002.
- [65] C. Montcalm: *Reduction of residual stress in extreme ultraviolet Mo/Si multilayer mirrors with postdeposition thermal treatments*. Optical Engineering 40, 469 – 477, 2001.
- [66] R. R. Kola, D. L. Windt, W. K. Waskiewicz, B. E. Weir, R. Hull, G. K. Celler, C. A. Volkert: *Stress relaxation in Mo/Si multilayer structures*. Applied Physics Letters 60, 1990 – 1993, 1992.
- [67] F. A. Doljack, R. W. Hoffman: *The origins of stress in thin nickel films*. Thin Solid Films 12, 71 – 74, 1972.
- [68] D. W. Hoffman, J. A. Thornton: *The compressive stress transition in Al, V, Zr, Nb and W metal films sputtered at low working pressures*. Thin Solid Films 45, 387 – 396, 1977.
- [69] J. A. Thornton, D. W. Hoffman: *Internal stresses in amorphous silicon films deposited by cylindrical magnetron sputtering using Ne, Ar, Kr, Xe, and Ar + H₂*. Journal of Vacuum Science & Technology 18, 203 – 207, 1981.
- [70] A. Kloidt, H. J. Stock, U. Kleineberg, T. Döhring, M. Pröpper, B. Schmiedeskamp, U. Heinzmann: *Smoothing of interfaces in ultrathin Mo/Si multilayers by ion bombardment*. Thin Solid Films 228, 154 – 157, 1993.
- [71] A. Kloidt, K. Nolting, U. Kleineberg, B. Schmiedeskamp, U. Heinzmann, P. Müller: *Enhancement of the reflectivity of Mo/Si multilayer x-ray mirrors by thermal treatment*. Applied Physics Letters 58, 2601 – 2603, 1991.
- [72] E. Spiller: *Enhancement of the reflectivity of multilayer x-ray mirrors by ion polishing*. Optical Engineering 29 (6), 609 – 613, 1990.
- [73] K. S. S. Harsha: *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*. 1st ed., Elsevier Science & Technology, Amsterdam, Boston, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokio, 2006.
- [74] W. H. Press, S.A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery: *Numerical Recipes in C, The Art of Scientific Computing*. 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne, Sydney, 1992.

- [75] H. Kiessig: *Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten*. Annalen der Physik 10 (7), 769 – 788, 1930.
- [76] E. Spiller: *Characterization of multilayer coatings by X-ray reflection*. Revue de Physique Appliquée 23, 1687 – 1700, 1988.
- [77] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, B. Herfried, C. Genzel: *Moderne Röntgenbeugung*. 2. Auflage, Vieweg+Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2009.
- [78] T. G. Fawcett, J. Faber, S. Kabbekodu, F. McClune, D. Rafaja: *PDF-4 + , the material identification database*. Microstructure Analysis in Materials Science, Freiberg, 1 – 3, 2005.
- [79] P. Scherrer: *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*. Göttinger Nachrichten 2, 98 – 100, 1918.
- [80] M. P. Seah: *The Quantitative Analysis of Surfaces by XPS: A Review*. Surface and Interface Analysis 2 (6), 222 – 239, 1980.
- [81] M. P. Seah: *A review of the analysis of surfaces and thin films by AES and XPS*. Vacuum 34 (3-4), 463 – 478, 1984.
- [82] L. L. Kazmerski: *Analysis and Characterization of Thin Films: A Tutorial*. Solar Cells 24, 387 – 418, 1988.
- [83] *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, <http://srdata.nist.gov/xps/>, 2012.
- [84] F. Scholze, J. Tümmeler, G. Ulm: *High-accuracy radiometry in the EUV range at the PTB soft x-ray beamline*. Metrologia 40, 224 – 228, 2003.
- [85] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber: *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters 56 (9), 930 – 933, 1986.
- [86] T. Feigl: *Struktur und Eigenschaften von Schichtsystemen für den EUV-Spektralbereich*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2000.
- [87] D. B. Williams, C. B. Carter: *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*. Springer Science + Business Media, LLC, 1996, 2009.
- [88] A. K. Petford-Long, M. B. Stearns, C. H. Chang, S. R. Nutt, D. G. Stearns, N. M. Ceglio, A. M. Hawryluk: *High resolution electron microscopy study of x-ray multilayer structures*. Journal of Applied Physics 61, 1422 – 1428, 1987.

- [89] D. V Sridhara Rao, K. Muraleedharan, C. J. Humphreys: *TEM specimen preparation techniques*. Microscopy: Science, Technology, Applications and Education. FORMATEX, Badajoz, 1232 – 1244, 2010.
- [90] T. Ishitani, T. Yaguchi: *Cross-Sectional Sample Preparation by Focused Ion Beam: A Review of Ion-Sample Interaction*. Microscopy Research and Technique 35, 320 – 333, 1996.
- [91] M. J. H. Kessels, F. Bijkerk, F. D. Tichelaar, J. Verhoeven: *Determination of in-depth density profiles of multilayer structures*. Journal of Applied Physics 97, 093513 1 – 8, 2005.
- [92] R. Schneider: *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDXS)*. in: G. Friedbacher, H. Bubert (Eds.): *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011.
- [93] J. Goldstein, D. E. Newbury, D.C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3rd ed., Springer New York, New York, 2007.
- [94] G. G. Stoney: *The tensions of metallic films deposited by electrolysis*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A 82, 172 – 175, 1909.
- [95] Pattern 02-0618, ICDD Database, 1997.
- [96] Pattern 15-0892, ICDD Database, 1997.
- [97] A. Thompson, D. Attwood, E. M. Gullikson, M. Howells, K.-J. Kim, J. Kirz, J. Kortright, I. Lindau, P. Pianetta, A. Robinson, J. Scofield, J. Underwood, G. Williams, H. Winick: *X-Ray Data Booklet*. 3rd ed., Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, USA, 2009.
- [98] J. D'Ans, E. Lax: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 3: Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale*. 4. Auflage, Blachnik, R. (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998.
- [99] M. Ghezali, B. Amrani, Y. Cherchab, N. Sekkal: *Structural and electronic properties of LaN*. Materials Chemistry and Physics 112, 774 – 778, 2008.

- [100] Y. O. Ciftci, K. Çolakoglu, E. Deligoz, H. Ozisik: *The first-principles study on the LaN*. Materials Chemistry and Physics 108, 120 – 123, 2008.
- [101] M. Hasegawa, K. Niwa, T. Yagi: *Synthesis of new La nitrides at high pressure and temperature*. Solid State Communications 141, 267 – 272, 2007.
- [102] P. Naujok, S. Yulin, A. Bianco, N. Mahne, N. Kaiser, A. Tünnermann: *La/B₄C multilayer mirrors with an additional wavelength suppression*. Optics Express 23 (4), 4289 – 4295, 2015.
- [103] T. Chassé, H. Neumann, B. Ocker, M. Scherer, W. Frank, F. Frost, D. Hirsch, A. Schindler, G. Wagner, M. Lorenz, G. Otto, M. Zeuner, B. Rauschenbach: *Mo/Si multilayers for EUV lithography by ion beam sputter deposition*, Vacuum 71, 407 – 415, 2003.
- [104] I. A. Makhotkin, E. Louis, R. W. E. van de Kruijs, A. E. Yakshin, E. Zoethout, A. Y. Seregin, E. Y. Tereschenko, S. N. Yakunin, F. Bijkerk: *Determination of the density of ultrathin La films in La/B₄C layered structures using X-ray standing waves*. Physica Status Solidi A 208 (11), 2597 – 2600, 2011.
- [105] S. J. Mroczkowski: *Electron emission characteristics of sputtered lanthanum hexaboride*. Journal of Vacuum Science & Technology A 9 (3), 586, 1991.
- [106] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbucken: *Nucleation and growth of thin films*. Reports on Progress in Physics 47, 399 – 459, 1984.
- [107] E. S. Domalski, G. T. Armstrong: *Heats Of Formation Of Metallic Borides By Fluorine Bomb Calorimetry*. National Bureau of Standards, Washington, D&C, 1964.
- [108] E. S. Domalski, G. T. Armstrong: *The heat of formation of boron carbide*. Journal of research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry 72 (2), 133 – 139, 1968.
- [109] E. Spiller: *Multilayered Structures for X-Ray Mirrors*, in: *Handb. Thin Film Process Technol.*, IOP Publishing Ltd., F5:1 – F5:15, 1997.
- [110] L.-W. Yin, M. Li, Y. Liu, J. Sui, J.-M. Wang: *Synthesis of beta carbon nitride nanosized crystal through mechanochemical reaction*. Journal of Physics: Condensed Matter 15, 309 – 314, 2003.

- [111] H. Dong, A. R. Oganov, Q. Zhu, G. Qian: *The phase diagram and hardness of carbon nitrides*, Scientific Reports 5 : 9870, 1 – 5, 2015.
- [112] J. Berkowitz: *Heat of Formation of the CN Radical*. The Journal of Chemical Physics 36 (10), 2533 – 2539, 1962.
- [113] R. Soufli, A. L. Aquila, F. Salmassi, M. Fernández-Perea, E. M. Gullikson: *Optical constants of magnetron-sputtered boron carbide thin films from photoabsorption data in the range 30 to 770 eV*. Applied Optics 47 (25), 4633 – 4639, 2008.
- [114] M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, M. Vidal-dasilva, E. Gullikson, A. Aquila, R. Soufli, J. L. G. Fierro: *Optical constants of electron-beam evaporated boron films in the 6.8 – 900 eV photon energy range*. Journal of the Optical Society of America A 24 (12), 3800 – 3807, 2007.
- [115] E. S. Greiner, J. A. Gutowski: *Electrical Resistivity of Boron*. Journal of Applied Physics 28, 1364 – 1365, 1957.
- [116] R. Tu, N. Li, Q. Li, S. Zhang, L. Zhang, T. Goto: *Effect of microstructure on mechanical, electrical and thermal properties of B₄C-HfB₂ composites prepared by arc melting*. Journal of the European Ceramic Society 36, 3929 – 3937, 2016.
- [117] V. I. Gushenets, A. Hershcovitch, T. V Kulevoy, E. M. Oks, K. P. Savkin, A. V Vizir, G. Y. Yushkov: *Boron ion source based on planar magnetron discharge in self-sputtering*. Review of Scientific Instruments 81, 02B303 1 – 3, 2010.
- [118] H. Ibach, H. Lüth: *Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen*. 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009.
- [119] P. Naujok, S. Yulin, N. Kaiser: *Multilayer-Spiegel zur Reflexion von EUV-Strahlung und Verfahren zu dessen Herstellung*. Patentanmeldung DE 10 2016 118 940.5, 2016.
- [120] M. Prasciolu, A. F. G. Leontowich, K. R. Beyerlein, S. Bajt: *Thermal stability studies of short period Sc/Cr and Sc/B₄C/Cr multilayers*. Applied Optics 53 (10), 2126 – 2135, 2014.
- [121] I. A. Makhotkin, E. Zoethout, E. Louis, A. M. Yakunin, S. Müllender, F. Bijkerk: *Wavelength selection for multilayer coatings for lithography generation beyond extreme ultraviolet*. Journal of Micro/Nanolithography MEMS MOEMS 11 (4), 040501 1 - 3, 2012.

- [122] K. Murray: *Thermische Stabilität und Spannungsminimierung in Bor-basierten EUV-Multilayern*. Masterarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2016.
- [123] Pattern 34-0427, ICDD Database, 1997.
- [124] V. Babizhetskyy, A. Simon, J. Bauer: *Interaction of lanthanum with boron and carbon: phase diagram and structural chemistry*. Monatshefte Für Chemie 145, 869 – 876, 2014.
- [125] Y. Zhang, J. R. G. Evans, S. Yang: *Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements*. Journal of Chemical & Engineering Data 56 (2), 328 – 337, 2011.
- [126] F. M. D’Heurle: *Aluminum Films Deposited by rf Sputtering*. Metallurgical and Materials Transactions B 1 (3), 725 – 732, 1970.
- [127] H. Kattelus, J. Koskenala, A. Nurmela, A. Niskanen: *Stress control of sputter-deposited Mo–N films for micromechanical applications*. Microelectronic Engineering 60, 97 – 105, 2002.
- [128] D. Glöß: *Einfluss von Beschichtungsparametern auf den Teilchen- und Energiestrom zum Substrat und Auswirkungen auf ausgewählte Eigenschaften von Titanoxidschichten beim reaktiven Puls-Magnetron-Sputtern*. Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 2006.
- [129] D. L. Windt: *Stress, microstructure, and stability of Mo/Si, W/Si, and Mo/C multilayer films*. Journal of Vacuum Science & Technology A 18 (3), 980 – 991, 2000.
- [130] G. C. A. M. Janssen: *Stress and strain in polycrystalline thin films*. Thin Solid Films 515, 6654 – 6664, 2007.
- [131] H. Watanabe, N. Yamada, M. Okaji: *Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicon from 293 to 1000 K*. International Journal of Thermophysics 25 (1), 221 – 236, 2004.
- [132] A. V. Pozdniakov, A. Lotfy, A. Qadir, V. S. Zolotarevskiy: *Effect of the B₄C Content on the Structure and Thermal Expansion Coefficient of the Al–5 %Cu Alloy-Based Metal-Matrix Composite Material*. The Physics of Metals and Metallography 117 (8), 811 – 816, 2016.

- [133] R. E. Cohen, D. Lide, G. Trigg (eds.): *AIP Physics Desk Reference*. 3rd ed., Springer-Verlag New York, 2003.
- [134] N. N. Sirota, V. V. Novikov, V. A. Vinokurov, Y. B. Paderno: *Temperature dependence of the heat capacity and lattice constant of lanthanum and samarium hexaborides*. Physics of the Solid State 40 (11), 1856 – 1858, 1998.
- [135] R. A. McMahon, M. P. Smith, K. A. Seffen, M. Voelskow, W. Anwand, W. Skorupa: *Flash-lamp annealing of semiconductor materials - Applications and process models*, Vacuum 81, 1301 – 1305, 2007.
- [136] B. Pécz, L. Dobos, D. Panknin, W. Skorupa, C. Lioutas, N. Vouroutzis: *Crystallization of amorphous-Si films by flash lamp annealing*. Applied Surface Science 242, 185 – 191, 2005.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen:

1. Durchführung einiger Temperexperimente sowie dazugehöriger XRR-, XRD und Schichtspannungsmessungen – Kevin Murray, Fraunhofer IOF Jena
2. AFM-Messungen – Nadja Felde, Anna Gottwald, Luisa Coriand, Fraunhofer IOF Jena
3. TEM-Aufnahmen – Christian Patzig, Andrea Böbenroth, Fraunhofer IMWS Halle
4. EDX-Messungen – Christian Patzig, Fraunhofer IMWS Halle
5. XPS-Messungen – Torsten Reuter, nanoAnalytics GmbH Münster
6. EUV-Reflexionsmessungen – EUV-Radiometriegruppe der PTB, Berlin (Frank Scholze, Christian Laubis, Christian Buchholz, Michael Sintschuk, Christian Stadelhoff, Anja Schönstedt, Heiko Mentzel, Florian Knorr, Jana Puls)

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leitungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den